

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 247

5. August 1941

Heft 3, S. 185–332

Dem Andenken von Friedrich Weibke

Am 13. Juni starb wenige Tage nach Vollendung seines 38. Lebensjahres nach kurzer Krankheit der Dozent und Abteilungsvorsteher am Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart Dr.-Ing. hab. FRIEDRICH WEIBKE. Mit ihm verliert die anorganische Chemie einen ausgezeichneten Forscher, der mit eiserner Strebsamkeit und starker experimenteller und theoretischer Begabung eine große Reihe wertvoller Untersuchungen durchgeführt hat.

WEIBKE's Lebenswerk kann nicht besser gekennzeichnet werden als durch das nachstehende Verzeichnis seiner Veröffentlichungen, zu dem nur wenige Anmerkungen erforderlich sind. Unter seinen Erstlingsarbeiten sind analytische Untersuchungen zur Rheniumchemie zu nennen, die er als Mitarbeiter von W. GEILMANN durchführte. Als Schüler und Mitarbeiter von W. BILTZ begann er 1928 mit raumchemischen Untersuchungen; diese betrafen zunächst Natriumlegierungen und Natriumsalze, dann weiterhin zahlreiche binäre, z. T. intermetallische Verbindungen. Die dabei erhaltenen Gesichtspunkte führen in weiterer Entwicklung zu allgemeinen Erkenntnissen, die in der Abhandlung: „Über den besonderen Zustand der Materie in gewissen Legierungen, raumchemisch betrachtet“ niedergelegt sind. Eine weitere Gruppe raumchemischer Arbeiten betraf die Raumbeanspruchung und die Refraktion von Gläsern, aus der sich ebenfalls ein Resultat allgemeiner Art ergab. Im Rahmen des Hannoverschen Arbeitsplanes begannen ferner die WEIBKE'schen Untersuchungen über halbmetallische Systeme, nämlich die Sulfide von Re, Pd, Co und Ni und die Phosphide von Pt und Pd; unter diesen ist die über das Wesen der Platinkorrosion durch Phosphor wohl am bekanntesten geworden.

War schon bei diesen Arbeiten die Aufnahme von thermischen Zustandsdiagrammen ein maßgebendes Forschungsmittel, so treten die Zustandsdiagramme von Legierungen bei der Habilitationsarbeit WEIBKE und späterhin bei den in Hannover und nach seiner Berufung als Abteilungsvorsteher an das Kaiser-Wilhelm-

Institut für Metallforschung durchgeführten Untersuchungen ganz in den Vordergrund. Es waren u. a. die Systeme: Ag/Sr, Ba; Au/Ca; Rb/Hg; In, Ga/Cu, Ag, Au; Au/Na, K, Rb; Ag/Sb; Löslichkeiten von La in Leichtmetallen; Cr/W-Legierungen. Auch diese Arbeiten lassen große Leitlinien erkennen: So die Systematik der Bronzen, das intermetallische Verhalten im Zusammenhang mit dem elektrochemischen Charakter der Komponenten (edel/unedel); Vergütungsfragen.

Schon in Hannover begonnen wurden ferner Arbeiten über Fragen der Energetik der Legierungsbildung, die dann in Stuttgart das Hauptthema der WEIBKE'schen Untersuchungen bildeten. Zur Lösung dieser Fragen ging WEIBKE auf zwei Wegen vor: Einmal kalorimetrisch mit besonderen Hochtemperaturkalorimetern, wobei eine Methodik entwickelt wurde, die für die Thermochemie u. a. der Phosphide, Sulfide, Selenide grundlegend sein dürfte. Zum anderen ging WEIBKE elektrometrisch vor, indem er Potentiale bestimmte und auswertete. Gerade diese Methode hat in den Händen WEIBKES zu wichtigen Ergebnissen geführt. Bei der Beschäftigung mit diesen energetischen Fragen ergaben sich wiederum allgemeine Gesetzmäßigkeiten. Besonders hinzuweisen ist auf eine mit KUBASCHIEWSKI aufgestellte Regel über den Zusammenhang zwischen Schmelzwärmen und Schmelztemperaturen intermetallischer Verbindungen.

Nicht zu vergessen sind schließlich mehrere zusammenfassende Berichte, in denen WEIBKE Teilgebiete der Metallchemie mit hervorragender Sachkenntnis klar und übersichtlich dargestellt hat.

Viele Arbeitspläne mußte WEIBKE unvollendet hinterlassen. Das frühe Hinscheiden dieses so erfolgreichen Forschers bedeutet somit für die anorganische Chemie einen schweren Verlust. Auch unsere Zeitschrift verliert in ihm einen wertvollen Mitarbeiter, der seit dem Bande 235 das Register mit einer vorbildlichen Gewissenhaftigkeit herausgegeben hat. Noch in den letzten Tagen seines Lebens hat ihm sein Pflichtbewußtsein die Kraft gegeben, die Korrekturen des letzten Bandes zu erledigen. Mit der gesamten Chemie trauern Verlag und Redaktion um diesen begabten Forscher und ausgezeichneten Menschen.

WILHELM KLEMM

Verzeichnis der Veröffentlichungen

Von F. WEIBKE

- F. WEIBKE, Volumchemischer Vergleich von Natriumlegierungen und Natriumsalzen. Dipl.-Arbeit, Hannover 1928.
- F. WEIBKE, Über Darstellung und Raumbeanspruchung binärer Verbindungen vom Typus der Legierungen und vom Typus der Salze. Dissertation. Hannover 1930.
- F. WEIBKE, Die thermischen Diagramme der Systeme Silber-Strontium und Silber-Barium. Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930), 297.
- W. GEILMANN u. F. WEIBKE, Die Bestimmung des Rheniums als Nitronperrhenat nach vorhergehender Fällung als Sulfid. Z. anorg. allg. Chem. **195** (1931), 289.
- W. GEILMANN u. F. WEIBKE, Die Abtrennung des Rheniums durch Destillation mit Chlorwasserstoff. Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931), 120.
- W. GEILMANN u. F. WEIBKE, Eine einfache Trennung von Molybdän und Rhenium. Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931), 347.
- W. BILTZ u. F. WEIBKE, Über die Verwandtschaft von Rhenium zu Schwefel. II. Mitt. Rheniumheptasulfid. Z. anorg. allg. Chem. **203** (1931), 3.
- W. BILTZ u. F. WEIBKE, Berechnung der Volumina technischer Gläser. Z. anorg. allg. Chem. **203** (1932), 345.
- W. BILTZ u. F. WEIBKE, Berechnung der Dichten von Gläsern. Glastechn. Ber. **10** (1932), 577.
- W. GEILMANN, F. W. WRIGGE u. F. WEIBKE, Der Nachweis und die Bestimmung kleiner Rheniummengen mit Hilfe von Kaliumrhodanid und Zinnchlorür. Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932), 217.
- F. WEIBKE u. W. BARTELS, Über Gold-Calcium-Legierungen. Z. anorg. allg. Chem. **218** (1934), 241.
- W. BILTZ, F. WEIBKE u. H. EGGERS, Thermische Analyse des Systems Rubidium-Quecksilber. Übersicht über die Merkuride der Alkalimetalle. Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934), 119.
- Mitarbeit an dem Buch: W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934. L. Voss.
- F. WEIBKE u. H. EGGERS, Das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Indium. Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 273.
- F. WEIBKE, Das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Gallium. Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 293.
- F. WEIBKE u. H. EGGERS, Das Zustandsdiagramm des Systems Silber-Indium. Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935), 145.
- F. WEIBKE, Einige Einrichtungen der metallchemischen Abteilung (Laboratorium M) des Instituts für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover. Mit einer Vorbemerkung von W. BILTZ, Chem. Fabrik **8** (1935), 123.
- W. BILTZ, F. WEIBKE u. E. MAY, Über das Vereinigungsvermögen von Platin und Phosphor. Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 129.
- W. BILTZ und F. WEIBKE, Der besondere Zustand der Materie in gewissen Legierungen, raumchemisch betrachtet. Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 321.
- F. WEIBKE u. J. LAAR, Über die niederen Sulfide des Palladiums. Das Zustandsdiagramm des Systems Pd/PdS. Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 49.

- W. GEILMANN u. F. WEIBKE, Chemische und metallographische Untersuchung eines Spiegels der Römerzeit. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Neue Folge 1 (1935), 103.
- F. WEIBKE, Zur Systematik der Bronzen. Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15 (1936), 299, 321.
- F. WEIBKE, K. MEISEL u. L. WIEGELS, Das Zustandsdiagramm des Systems Silber-Gallium. Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936), 201.
- O. HÜLSMANN u. F. WEIBKE, Über die niederen Sulfide des Kobalts. Das Zustandsdiagramm des Systems Co-CoS. Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936), 113.
- F. WEIBKE, P. EHRLICH u. K. MEISEL, Umwandlungsvorgänge in festen Nickelsulfiden. Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 285.
- G. WIEHAGE, F. WEIBKE u. W. BILTZ, Über das Vereinigungsvermögen von Palladium und Phosphor. Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 357.
- F. WEIBKE u. I. PLEGER, Die Ausscheidungshärtung (Vergütung) im System Kupfer-Indium und ihre Beeinflussung durch Nickel und Cadmium. Z. anorg. allg. Chem. 231 (1937), 197.
- F. WEIBKE, Über die Bildungswärmen einiger metallischer Systeme, berechnet aus elektrochemischen Messungen A. ÖLANDERS, Z. Metallkunde 29 (1937), 79.
- F. WEIBKE, Über die Bildungswärmen im System Kupfer-Zink. Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937), 289.
- U. FRHR. QUADT, F. WEIBKE u. W. BILTZ, Über die Verbindungen von Natrium und Kalium mit Gold. Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937), 297.
- H. J. EHRHORN, F. WEIBKE u. W. BILTZ, Über das Vereinigungsvermögen von Rubidium und Gold. Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937), 307.
- W. BILTZ u. F. WEIBKE, Über die raumchemische Kompression von Natrium, Kalium und Rubidium durch Vereinigung mit Gold. Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937), 313.
- W. BILTZ, F. WEIBKE u. L. SCHRADER-TRAEGER, Über Molrefractionen und Molvolumina von Gläsern. Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937), 253.
- W. BILTZ, F. WEIBKE, H. J. EHRHORN u. R. WEDEMAYER, Über Wertigkeit und chemische Kompression von Metallen in Verbindungen mit Gold. Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 12.
- F. WEIBKE, Sammelreferat: Intermetallische Verbindungen. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938), 209, 263.
- W. BILTZ, F. WEIBKE u. L. SCHRADER-TRAEGER, Molekularrefractionen und Molekularvolumina von Gläsern. Glastechn. Ber. 16 (1938), 131.
- F. WEIBKE, Über die Abnahme der mechanischen Kompressibilität der Metalle bei der Legierungsbildung. Z. Metallkunde 30 (1938), 322.
- O. KUBASCHEWSKI u. F. WEIBKE, Über eine Beziehung der Schmelzwärmen intermetallischer Verbindungen zu den Schmelztemperaturen und über die Berechnung der Bildungs- beziehungsweise Mischungswärmen. Z. Metallkunde 30 (1938), 325.
- W. BILTZ u. F. WEIBKE, Über Molvolumina von Gläsern. Keram. Rdsch. Kunstkeram. 46 (1938), 600.
- O. KUBASCHEWSKI u. F. WEIBKE, Über die Legierungen des Indiums mit Gold. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938), 870.
- F. WEIBKE u. E. HESSE, Über die Legierungen des Galliums mit Gold. Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939), 289.
- W. BILTZ u. F. WEIBKE, Bemerkung zu einer Abhandlung von E. KORDES über Molrefractionen von Gläsern. Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 39.
- W. BILTZ u. F. WEIBKE, Schlußbemerkung zu der Äußerung von E. KORDES betreffs der Molrefractionen der Gläser. Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 421.

- F. WEIBKE, Erfahrungen bei der Darstellung des Lanthans durch Schmelzflußelektrolyse seines Chlorids. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **45** (1939), 518.
- F. WEIBKE, Über die Legierungen des Galliums und Indiums. *Z. Metallkunde* **31** (1939), 228.
- F. WEIBKE u. U. Frhr. QUADT, Bildungswärmen und Ordnungszustände im System Gold-Kupfer. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **45** (1939), 715.
- F. WEIBKE u. E. FREY, Über die Umsetzung des Aluminiums mit kieselensäurehaltigen Schlacken. *Z. Elektrochem. physik. Chem.* **45** (1939), 807.
- F. WEIBKE, Zur Thermochemie der Legierungen. *Angew. Chem.* **53** (1940), 74.
- F. WEIBKE u. J. EFINGER, Der Aufbau der Legierungen des Systems Silber-Antimon. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **46** (1940), 53.
- F. WEIBKE u. J. EFINGER, Elektrochemische Untersuchungen am System Silber-Antimon. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **46** (1940), 61.
- F. WEIBKE u. E. HESSE, Zur Frage der Ersetzbarkeit des Quecksilbers in Zahnplomben durch Gallium. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **46** (1940), 219.
- F. WEIBKE, Notiz über die Aushärtung im System Gold-Indium. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **46** (1940), 346.
- F. WEIBKE u. W. SCHMIDT, Über die Löslichkeit von Lanthan in Aluminium, Magnesium und den homogenen Legierungen des Magnesiums und Aluminiums. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **46** (1940), 357.
- F. WEIBKE, Der Einfluß des Reinheitsgrades auf die Eigenschaften der Metalle. *Angew. Chem.* **53** (1940), 313.
- F. WEIBKE u. U. Frhr. QUADT, Über die aluminothermische Gewinnung von Chrom-Wolframlegierungen. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **46** (1940), 635.
- F. WEIBKE u. G. SCHRAG, Elektrochemische Untersuchungen am System Gold-Antimon. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **46** (1940), 658.
- F. WEIBKE u. G. SCHRAG, Die Bildungswärmen der niederen Phosphide einiger Schwermetalle. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **47** (1941), 222.
- F. WEIBKE u. H. MATTHES, Die elektromotorischen Kräfte im System Platin-Kupfer und ihre thermodynamische Auswertung. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **47** (1941), 421.

Zur Bestimmung von Ionengewichten nach der Dialysenmethode

2. Fehlerquellen der Meßmethode¹⁾

Von Á. v. KISS und V. ÁCS

Einleitung

Die von BRINTZINGER und Mitarbeiter²⁾ ausgearbeitete Dialysenmethode wurde zur Bestimmung von Ionengewichten wiederholt benützt³⁾. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zur Bestimmung des Hydratationsgrades hat SCHMITZ-DUMONT⁴⁾ besprochen. Vor einigen Jahren hat GEGÖ⁵⁾ im hiesigen Institut in konzentrierten Salzlösungen beim Benützen von Cuprophan als Membran damals nicht deutbare Anomalien gefunden. Nachher haben JANDER und SPANDAU⁶⁾ zur Bestimmung von Ionengewichten Cellophan und Cuprophan⁷⁾ als ungeeignet, dagegen Cellafilter als geeignet gefunden. Wegen der großen Bedeutung, die der Dialysenmethode zukommt, scheint es erforderlich, die Fehlerquellen dieser Methode auf Grund unseres Versuchsmaterials zu besprechen.

¹⁾ 1: vgl. Á. v. KISS u. M. GEGÖ, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 57.

²⁾ H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **168** (1927), 145; **172** (1928), 426; **184** (1929), 97; **196** (1931), 33; **228** (1936), 77; **230** (1937), 381; **232** (1937), 415.

³⁾ H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931), 55; **220** (1934), 172, 177; **221** (1935), 21; **222** (1935), 113, 312, 317; **223** (1935), 101, 106, 253, 393; **224** (1935), 93, 103, 280, 283; **225** (1935), 33, 213, 217, 221, 312, 365; **227** (1936), 107, 341, 351; **228** (1936), 61, 77; **229** (1936), 410; **230** (1937), 28, 176, 381, 416; **231** (1937), 281, 327, 337, 342; **235** (1938), 110, 115, 120, 124, 126, 242, 244; **242** (1939), 193.

⁴⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936), 33; **227** (1937), 347.

⁵⁾ M. GEGÖ, Magyar Chem. Foly irat **45** (1939), 1.

⁶⁾ G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A **185** (1939), 325; **187** (1940), 13.

⁷⁾ Vgl. H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931), 36; Naturwiss. **18** (1931), 355; Kolloid-Z. **70** (1935), 198.

Theoretischer Teil

a) Allgemeine Anmerkungen

In Lösungen, die einen Fremdelektrolyten in genügender Konzentration enthalten, besteht die Beziehung¹⁾

$$\lambda \sqrt{M} = \lambda_x \sqrt{M_x} = \text{const.} \quad (1)$$

Hier bedeuten M und M_x die Gewichte, λ und λ_x die Dialysenkoeffizienten des Bezugs- und des zu behandelnden Ions. Das unbekannte Ionengewicht kann nach der Formel:

$$M_x = M (\lambda/\lambda_x)^2 \quad (2)$$

berechnet werden.

Für die freie Diffusion ist das Gesetz von RIECKE

$$D_1 \sqrt{M_1} = D_2 \sqrt{M_2} = \text{const.} \quad (3)$$

nur angenähert gültig²⁾. So darf man bei der Berechnung von Ionengewichten nur Ionen mit angenähert gleichem Gewicht und Aufbau miteinander in Beziehung setzen. Dies gilt für die Membrandiffusion in besonderem Maße.

Beim Benützen der Formel (2) können Fehler durch das Einsetzen eines unrichtigen Gewichtes des Bezugsions sowie durch die Ungültigkeit der Formeln (1) bzw. (3) entstehen.

Da das Gewicht M des Bezugsions bei den gewählten Versuchsbedingungen nicht bekannt ist bzw. nicht bestimmt werden kann, wird in die Gleichung (2) das der stöchiometrischen Formel entsprechende Gewicht eingesetzt. Von BRINTZINGER³⁾ wird es als ein Beweis für die richtige Wahl des Gewichtes des Bezugsions angesehen, daß die Bezugsgewichte untereinander richtige Formelgewichte ergeben bzw. daß für die verschiedensten Komplexverbindungen mit solchen Bezugsgewichten meist den üblichen Formulierungen entsprechende oder leicht deutbare Ionengewichte erhalten werden⁴⁾. Bei dieser Arbeitsweise ist eine gewisse Vorsicht angeraten.

Die benützten Fremdelektrolyte beeinflussen die Gewichte der diffundierenden Ionen bzw. die Dialysenkoeffizienten. Die Änderungen der Molgewichte werden durch Komplexbildung mit den Ionen

¹⁾ H. BRINTZINGER u. W. BRINTZINGER, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931), 33.

²⁾ G. JANDER u. F. SCHULTZ, Z. anorg. allg. Chem. **144** (1925), 238.

³⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 172.

⁴⁾ H. BRINTZINGER u. CH. RATANARAT, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935), 116.

des Fremdelektrolyten und Änderungen des Hydratationsgrades verursacht. Im Gültigkeitsbereiche der Formel (1) beeinflussen diese beiden Vorgänge auch die Dialysenkoeffizienten. Durch den Fremdelektrolyten werden aber auch die Membraneigenschaften und die Zähigkeit der Lösung verändert. Dies beeinflußt nur die Dialysenkoeffizienten. Der dadurch bedingte Effekt hängt davon ab, ob die Gleichung (1) gültig bleibt oder nicht.

Wird angenommen, daß die Gleichung (1) gültig bleibt, daß sich aber das Gewicht des Bezugsions wegen der Komplexbildung bzw. der Hydratation um dM geändert hat, so besteht die Beziehung

$$M_x = (M + dM) (\lambda/\lambda_x)^2 \quad (4)$$

Man erhält also bei Vernachlässigung von dM einen um $dM (\lambda/\lambda_x)^2$ zu kleinen Wert für das Gewicht des zu bestimmenden Ions¹⁾. In demselben Fremdelektrolyten bleibt das Gewicht des Bezugsions unverändert; somit werden alle damit berechneten Ionengewichte von den richtigen Werten um $dM (\lambda/\lambda_x)^2$ abweichen. In einer anderen Fremdelektrolytlösung kann das Bezugsion ein anderes Gewicht $(M + dM')$ haben, so daß die mit dem gleichen M -Wert wie vorher berechneten Ionengewichte von den richtigen Werten um $dM' (\lambda/\lambda_x)^2$ abweichen. Ohne Kenntnis des richtigen Bezugsionengewichtes bleiben die mit einem willkürlich gewählten M -Wert berechneten Ionengewichte nur relative Werte, deren Beziehungen zu den Absolutwerten nicht bekannt sind. Hat man Absolutwerte nötig, so muß man nach einer geeigneten Methode das wahre Gewicht des Bezugsions in der betreffenden Fremdelektrolytlösung bestimmen bzw. die Richtigkeit des benutzten Wertes kontrollieren. Andernfalls haben die mit einem konstanten Gewichte des Bezugsions berechneten Ionengewichte und die daraus abgeleiteten Strukturformeln keinen realen Wert.

Ist die Gleichung von RIECKE [Formel (3)] in einem gegebenen Falle nur angenähert gültig, so kann die Gleichung (1) geschrieben werden

$$\lambda \sqrt{M} = A_1 \quad \lambda_x \sqrt{M_x} = A_2 \quad \text{bzw.} \quad \lambda_x \sqrt{M_x} = \alpha \cdot \lambda \sqrt{M}, \quad (5)$$

wobei $\alpha = A_2/A_1$ ist. Wenn ohne Kenntnis von α nach der Formel (2) gerechnet wird, so werden die erhaltenen Ionengewichte durch den Faktor α auch dann in unbekannter Weise beeinflußt, wenn M richtig

¹⁾ Hier und im folgenden bedeuten dM und dM_x solche durch Hydratation oder Komplexbildung verursachten Gewichtsänderungen des Bezugs- bzw. des zu bestimmenden Ions, welche die Dialysenkoeffizienten beeinflussen.

gewählt wurde. Wenn sowohl α als auch M nicht bekannt sind, kann man die Dialysenmethode zur Bestimmung von Ionengewichten nicht benutzen.

b) Zur Hydratation der Ionen

Von den nach dem Ion orientierten Wassermolekülen wird eine gewisse Anzahl, die in einer ersten Zone liegt, besonders fest gebunden sein; dies kann man als „chemische Hydratation“ bezeichnen. Diese Wassermoleküle werden sowohl bei der freien Diffusion, als auch bei der Dialyse mitgeführt werden. Sie sind dem Ion dauernd zugeordnet und verändern sowohl das Ionengewicht als auch den Dialysenkoeffizienten. Im Gültigkeitsbereiche der Formel (1) besteht die Beziehung

$$\lambda_x \sqrt{M_x + dM_x} = \lambda \sqrt{M + dM}$$

bzw. $M_x + dM_x = (M + dM) (\lambda/\lambda_x)^2.$ (6)

Trifft die gemachte Annahme das Richtige, so können die Gewichte (dM_x) der Hydrathüllen der zu bestimmenden Ionen im Falle der chemischen Hydratation berechnet werden, wenn das Gewicht ($M + dM$) des Bezugsions richtig gewählt war. Wird dagegen bei dem Bezugsion das Gewicht der Hydrathülle (dM) unberücksichtigt gelassen, so bekommt man das Gewicht des zu bestimmenden hydratisierten Ions um $dM(\lambda/\lambda_x)^2$ zu klein.

In den äußeren Hydrathüllen der Ionen werden weitere Wassermoleküle in wechselnder Anzahl von den gleichen Kräften festgehalten, die die Polymerisation der Wassermoleküle hervorrufen („physikalische Hydratation“)¹⁾. Die äußeren Hydrathüllen werden bei der Diffusion der Ionen wahrscheinlich ständig abgerissen und neu gebildet²⁾. Diese beiden Vorgänge äußern sich als eine Hinderung der freien Diffusion bzw. der Dialyse. Sie beeinflussen die Dialysenkoeffizienten und können das Ungültigwerden der Gleichung (1) verursachen. SCHMITZ-DUMONT³⁾ hat darauf hingewiesen, daß aus den Dialysenkoeffizienten der Grad der physikalischen Hydratation nicht auf die Weise berechnet werden kann, daß man annimmt, das Bezugs-

¹⁾ Vgl. H. Ulich, Eucken-Wolf, Hand- u. Jahrb. chem. Physik, Akad. Verlagsges. Leipzig 6/2 (1933), 186.

²⁾ Vgl. H. Brintzinger u. H. Osswald, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935), 221.

³⁾ O. Schmitz-Dumont, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936), 33; vgl. auch H. Brintzinger u. H. Osswald, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935), 221.

ion sei mit einer gewissen Anzahl von Wassermolekülen hydratisiert¹⁾. Da die chemische und physikalische Hydratation gleichzeitig vorkommen, ist es fraglich, ob mit der Dialysenmethode überhaupt zuverlässige Hydratationszahlen zu erreichen sind.

c) Die Komplexbildung

Die von den dialysierten Ionen koordinativ gebundenen Ionen des Fremdelektrolyten werden sowohl bei der freien Diffusion als auch bei der Dialyse ständig mitgeführt. Verhält sich das Bezugsgas gegenüber den Ionen des Fremdelektrolyten indifferent, so kann das Gewicht des dialysierten Ions nach der Formel (2) berechnet werden. Bildet auch das Bezugsgas mit den Ionen des Fremdelektrolyten beständige Komplexe mit bekannter Zusammensetzung, so dient die Gleichung (6) zur Berechnung. Ist das Gewicht des komplexen Bezugsgases nicht bekannt, so wird die Berechnung illusorisch. In solchen Fällen kann eine später zu besprechende Methode eventuell zu richtigen Resultaten führen.

Die dialysierten Ionen werden von einer Wolke der entgegengesetzt geladenen Ionen des Fremdelektrolyten umgeben. Diese Wolke wird während der Diffusion der Ionen ständig abgerissen und neu gebildet. Die beiden Vorgänge beeinflussen die Dialysenkoeffizienten und verursachen eventuell eine Ungültigkeit der Gleichung (1). So kann die Anzahl der locker gebundenen Ionen mit Hilfe der Dialysenkoeffizienten nach der Formel (2) nicht berechnet werden.

Verhalten sich sowohl das Bezugsgas als auch das zu bestimmende Ion gegenüber den Ionen des Fremdelektrolyten als indifferent, so bleibt noch immer die Wirkung der Ionenwolke bestehen. Daher haftet den mit den Dialysenkoeffizienten berechneten Ionengewichten unseres Erachtens auch aus diesem Grunde eine gewisse Unbestimmtheit an.

d) Die Membranwirkung

Werden die Dimensionen der dialysierten Ionen und die Porenweite der Membran kommensurabel, so tritt ein weiterer verwickelter Vorgang, nämlich die spezifische Behinderung der Dialyse durch die Membran, in Erscheinung. Allgemein wird die Dialyse bei gleicher Porenweite der Membran mit wachsender Ionengröße in zunehmendem Maße behindert²⁾, doch wirken die folgenden Effekte komplizierend:

¹⁾ Vgl. H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935), 113; **223** (1935), 101.

²⁾ G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A **187** (1940), 13.

Die Porenweite ist eine Funktion der Konzentration der Fremdelektrolyten, da die Membran in verdünnten Lösungen stärker, in konzentrierten schwächer gequollen ist¹⁾. Ferner wird die Membranoberfläche durch die Ionen des Fremdelektrolyten besetzt, wodurch die Porenweite vermindert wird. Diese Ionenschicht hindert die Dialyse auch elektrostatisch.

Die zwischen den dialysierenden Ionen und der Membran wirkenden Kohäsionskräfte sind spezifisch, so daß die Dialyse der verschiedenen Ionen von derselben Membran in verschiedener Weise beeinflußt wird.

Diese spezifische Behinderung der Dialyse beeinflußt die Dialysenkoeffizienten und kann eine Ungültigkeit der Gleichung (2) verursachen. Je nachdem, ob die Dialyse des Bezugsions oder die des zu bestimmenden Ions durch die Membran stärker behindert wird, erhält man nach der Formel (2) zu kleine oder zu große Ionengewichte. Solche Fälle entsprechen der Gleichung (5) und es besteht die Beziehung

$$M_x = \alpha^2 M (\lambda/\lambda_x)^2. \quad (7)$$

Ohne Berücksichtigung von α erhält man falsche Ionengewichte. Da α schwer zu bestimmen ist, sind engporige Membranen zur Bestimmung der Ionengewichte nicht geeignet²⁾.

e) Die Zähigkeit der Lösung

Nach JANDER und SPANDAU²⁾ besteht die Beziehung

$$\lambda z = \text{const.} \quad \text{bzw.} \quad \lambda = \text{Const.}/z. \quad (8)$$

Es ist demnach das Produkt aus den Dialysenkoeffizienten (λ) und der Zähigkeit (z) der Fremdelektrolytlösung eine von der besonderen Art und Konzentration des Fremdelektrolyten unabhängige Konstante, sofern als Dialysiermembran weitporige Cellafilter benutzt werden. Diese Gesetzmäßigkeit ist dagegen bei Verwendung von Cellophan- und Cuprophanmembranen nicht erfüllt, weil eine selektive Behinderung der Dialyse durch die Membran und eine spezifische Abhängigkeit der Membraneigenschaften von dem Fremdelektrolyten besteht. Beide Wirkungen fallen bei genügend weitporigen Membranen weg.

¹⁾ G. BABROWSKY u. A. WAGNER, Z. physik. Chem. Abt. A 163 (1933), 122.

²⁾ G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A 187 (1940), 13.

Im Gültigkeitsbereiche der Gleichung (8) kann λ berechnet werden, ohne daß man die Dialysenkoeffizienten des Bezugsions in allen benutzten Fremdelektrolyten zu bestimmen braucht. Dies hat besonders dann Bedeutung, wenn der Dialysenkoeffizient des Bezugsions in dem betreffenden Fremdelektrolyten wegen der Komplexbildung nicht zu bestimmen ist.

f) Anmerkungen zur Kontrolle der Ionengewichte von Bezugsionen

VON BRINTZINGER¹⁾ werden die Gewichte der oft benutzten Bezugsionen CrO_4^{2-} und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ in verschiedenen Medien deshalb als unverändert angesehen, weil sie ihre Formelgewichte gegenseitig richtig wiedergeben. Dies möchten wir aus folgenden Gründen als nicht sichergestellt ansehen.

Die ähnlich aufgebauten CrO_4^{2-} - und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Ionen werden von Fremdelektrolyten durch Dehydratation und Komplexbildung wahrscheinlich in gleicher Weise beeinflusst. Da die Gewichte der Ionen beinahe gleich sind, werden ihre gleich aufgebauten Komplexe ebenfalls das gleiche Gewicht besitzen. Da nach Formel (1) Ionen von gleichen Gewichten die gleichen Dialysenkoeffizienten haben, können die Gewichte der Ionen CrO_4^{2-} und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ untereinander nicht kontrolliert werden. Dazu muß man vielmehr Ionen mit verschiedenen Formelgewichten wählen²⁾. Das gleiche gilt für Eisen-, Kobalt- und Nickelionen; da diese nahezu das gleiche Atomgewicht und eine gleiche Koordinationszahl haben, läßt sich aus einem Vergleich dieser Ionen untereinander chemische Hydratation bzw. Komplexbildung nicht feststellen.

Es ist zu erwarten, daß bei Ionengruppen der genannten Art auch die spezifische Behinderung einer engporigen Membran angenähert in gleichem Maße auftreten wird. Daher werden sie zwar ihre Gewichte gegenseitig richtig ergeben, können aber doch bei engporigen Membranen nicht ohne weiteres als Bezugsionen verwendet werden.

Experimenteller Teil

a) Die experimentelle Einrichtung und die Meßmethode

Bezüglich der experimentellen Einrichtung und der Meßmethode verweisen wir auf eine frühere Arbeit³⁾. Um Wiederholungen zu ver-

¹⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 172; **222** (1935), 312.

²⁾ Vgl. H. BRINTZINGER, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935), 221.

³⁾ Á. v. KISS u. M. GEGÖ, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 57.

meiden, werden die dort angegebenen Tatsachen als bekannt vorausgesetzt¹⁾.

Die benutzten Stoffe waren „pro analysi“ oder „puriss.“ Präparate von MERCK bzw. KAHLEBAUM und SCHERING, die auf Reinheit untersucht und erforderlichenfalls nochmals gereinigt waren. Die Konzentrationen der Ausgangslösungen wurden analytisch kontrolliert. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -, CrO_4^{2-} -, Cu^{2+} - und Ba^{2+} -Ionen wurden jodometrisch, Cl^- - und J^- -Ionen argentometrisch, Co^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen elektroanalytisch, Ca^{2+} -, Fe^{2+} -, Mn^{2+} - und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Ionen oxydimetrisch, K^+ -, Mg^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen als Kaliumperchlorat, Magnesiumpyrophosphat und Bariumsulfat bestimmt. Als Membran diente Cuprophan 15²⁾ bzw. Cellafilter³⁾.

b) Zur Hydratation der Ionen

Die Richtigkeit des über Hydratation Gesagten kann mit den folgenden Versuchsdaten von BRINTZINGER⁴⁾ kontrolliert werden. Um aufeinander beziehbare Daten zu haben, wurden die λ_x -Werte der Tabelle 1 (S. 198) nach der Formel⁵⁾

$$\lambda_a'/\lambda_a = \lambda_b'/\lambda_b \quad \text{bzw.} \quad \lambda_x' = 1,000/\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \lambda_x \quad (9)$$

auf eine fiktive Membran umgerechnet, bei welcher $\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3} = 1,000$ ist, und mit den so erhaltenen λ_x' -Werten die Produkte $\lambda_x' \sqrt{M}$ gebildet. Wie ersichtlich ist (Tabelle 1), schwanken diese Werte zwischen 1,66 und 20,02; nur bei einigen Ionen erhält man gleiche $\lambda_x' \sqrt{M}$ -Produkte. Ionen mit gleichen $\lambda_x' \sqrt{M}$ -Werten geben ihre Ionengewichte gegenseitig richtig wieder. Benutzt man Ionen mit verschiedenen $\lambda_x' \sqrt{M}$ -Werten als Bezugslösungen, so erhält man verschiedene Ionengewichtsreihen. Z. B. ergibt $J = 126,9$ für die übrigen Ionen enorm große Hydratationszahlen⁶⁾. Mit $\text{S}_2\text{O}_3 = 112,1$ dagegen erhält man für mehrere Ionen zu kleine Ionengewichte (Tabelle 1 $M_{\text{gef.}}$). Rechnet man mit $M + n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (n Koordinationszahl des betreffenden Ions), so erhält man keine befriedigenden Resultate.

¹⁾ Da die Brauchbarkeit unserer Meßmethode in der erwähnten früheren Arbeit gezeigt wurde, brauchen wir uns mit dieser Frage diesmal nicht zu beschäftigen.

²⁾ H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931), 33; Naturwiss. **18** (1930), 355; Kolloid-Z. **70** (1935), 198.

³⁾ G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A **185** (1939), 325.

⁴⁾ H. BRINTZINGER, H. OSSWALD u. CH. RATANARAT, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 103 (Tabelle 1).

⁵⁾ H. BRINTZINGER u. B. TROEMER, Z. anorg. allg. Chem. **184** (1929), 119.

⁶⁾ Vgl. H. ULICH, Z. physik. Chem. Abt. A **180** (1934), 141.

Tabelle 1
Messungen von BRINTZINGER

Ion	λ_x	$\lambda_{S_2O_3}$	λ'_x	$\lambda'_x \sqrt{M}$	$M_{\text{gef.}}$	Atomgew.
J ⁻	1,2170	0,6424	1,955	22,02	31,24	126,92
Br ⁻	1,2430	0,6397	1,943	17,37	29,69	79,92
Cl ⁻	1,2691	0,6331	2,004	11,93	27,73	35,46
F ⁻	0,9226	0,6486	1,429	6,23	55,40	19,00
Cs ⁺	1,3000	0,8104	1,604	18,48	43,57	132,91
Rb ⁺	1,2595	0,7458	1,689	15,62	39,27	85,48
K ⁺	1,1463	0,6806	1,670	10,53	39,53	39,10
Na ⁺	0,8646	0,6928	1,248	5,49	71,98	23,00
Li ⁺	0,7478	0,6843	1,144	2,87	93,87	6,94
Ba ²⁺	0,4885	0,5356	0,912	10,69	134,8	137,4
Sr ²⁺	0,4795	0,5318	0,902	8,44	137,9	87,63
Ca ²⁺	0,5985	0,6448	0,928	5,88	130,1	40,08
Mg ²⁺	0,4747	0,5692	0,835	4,11	161,2	24,32
Be ²⁺	0,2738	0,4909	0,558	1,66	360,4	9,02
Mn ²⁺	0,4538	0,5503	0,825	6,11	164,8	54,93
Fe ²⁺	0,4577	0,5654	0,810	6,05	171,1	55,85
Co ²⁺	0,4601	0,5599	0,822	6,31	166,0	58,94
Ni ²⁺	0,4643	0,5631	0,825	6,32	164,9	58,69
Cu ²⁺	0,4669	0,5759	0,812	6,46	170,5	63,57
La ³⁺	0,3761	0,5444	0,689	8,15	234,4	138,92
Ce ³⁺	0,3497	0,5043	0,694	8,21	233,1	140,13
Cr ³⁺	0,3120	0,5277	0,591	4,26	281,6	52,01
Al ³⁺	0,3046	0,5453	0,521	2,71	359,3	26,97
Fe ³⁺	0,2971	0,5479	0,555	4,05	254,8	55,85
Th ⁴⁺	0,2779	0,5590	0,497	7,58	453,6	232,12

Die starke Schwankung der $\lambda'_x \sqrt{M}$ -Produkte bei Ionen mit verschiedenen Atomgewichten weist auf die Ungültigkeit der Gleichung (1) hin. Die Erklärung ist wahrscheinlich in der spezifischen Behinderung der Dialyse durch die von BRINTZINGER benutzten Cellophan- und Cuprophanmembranen zu suchen. Zur Aufklärung der Frage wurden einige Messungen unter den von BRINTZINGER benutzten Versuchsbedingungen mit Cuprophan 15 bzw. mit Cellafiltern ausgeführt. Die Versuchsdaten wurden in der oben erwähnten Weise nach der Formel (9) umgerechnet und die $\lambda'_x \sqrt{M}$ -Produkte gebildet.

Mit Cuprophan 15 als Membran haben wir die gleichen Daten erhalten wie BRINTZINGER (Tabelle 2). Bei Cellafiltern sind die $\lambda'_x \sqrt{M}$ -Produkte gut konstant (Tabelle 3); diese Versuche beweisen somit die Richtigkeit der Formel (1). Rechnet man nach der Gleichung (2), so erhält man mit $S_2O_3 = 112,1$ als Bezugssion innerhalb der Versuchsfehler die reinen Atomgewichte der untersuchten Ionen (Tabelle 3). Dies zeigt, daß bei Verwendung von Cellafiltern die

Tabelle 2
Messungen mit Cuprophan 15
 $S_2O_3^{2-} = 112,1$, 2,0 mol. $NaNO_3$, 25,00° C

Ion	λ_x	$\lambda_{S_2O_3}$	λ'_x	$\lambda'_x \sqrt{M}$	$M_{gef.}$	M_x
$[CrO_4]^{2-}$	0,2086	0,2160	0,9657	10,40	117,4	116,0
CO_3^{2+}	0,1800	0,2187	0,8230	6,32	165,5	58,97
Cu^{2+}	0,1850	0,2260	0,8186	6,53	167,2	67,57
Ni^{2+}	0,1810	0,2226	0,8131	6,23	169,6	58,68
Ba^{2+}	0,1965	0,2166	0,9072	10,63	136,2	137,4
Mg^{2+}	0,1952	0,2122	0,9199	4,54	132,5	24,32

Tabelle 3
Messungen mit Cella-Filtern, feinst
 $S_2O_3^{2-} = 112,1$, 2,0 mol. NH_4NO_3 , 25,00° C

Ion	λ_x	$\lambda_{S_2O_3}$	λ'_x	$\lambda'_x \sqrt{M}$	$M_{gef.}$	Atomgew.
Ag^+	0,1831	0,1756	1,043	10,83	103,1	107,9
Ba^{2+}	0,2239	0,2515	0,8900	10,44	141,4	137,4
Ca^{2+}	0,3477	0,2045	1,700	10,76	38,78	40,08
Cl^-	0,4569	0,2534	1,807	10,76	34,48	35,46
Co^{2+}	0,2512	0,1766	1,422	10,92	55,40	58,94
Cu^{2+}	0,3478	0,2544	1,367	10,90	59,98	63,57
Fe^{2+}	0,2446	0,1756	1,393	10,41	57,77	55,84
J^-	0,1361	0,1450	0,9386	10,57	124,4	126,9
K^+	0,4167	0,2515	1,657	10,36	40,83	39,10
Mn^{2+}	0,2451	0,1756	1,396	10,34	57,54	54,93
Ni^{2+}	0,3633	0,2545	1,427	10,94	55,00	58,69

Tabelle 4
Messungen mit Cellafiltern, feinst
 $S_2O_3^{2-} = 112,1$, 25,00° C

Ion	Fremdelektrolyt	λ_x	$\lambda_{S_2O_3}$	λ'_x	$\lambda'_x \sqrt{M}$	$M_{gef.}$	M_x
$[SO_4]^{2-}$	2,0 mol-KOH	0,1917	0,1739	1,102	10,80	92,25	96,06
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	2,0 mol-KCN	0,1390	0,1893	0,7342	10,69	207,9	211,96
$[C_2O_4]^{2-}$	1,0 mol-KOH	0,1461	0,1313	1,087	10,20	90,54	88,02
$[CrO_4]^{2-}$	3,0 mol-NaCl	0,1148	0,1149	0,9992	10,76	112,3	112,6
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	2,0 mol-KNO ₃	0,1502	0,2049	0,7331	10,67	208,6	211,96
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	„	0,1539	0,2079	0,7403	10,77	204,6	211,96
$[Co(NH_3)_5Cl]$	2,0 mol-NaNO ₃	0,1238	0,1531	0,8009	10,84	171,2	179,6
$[Coen_3]^{3+}$	„	0,1148	0,1724	0,6659	10,51	252,8	249,3

Hydratationshüllen die Dialysenkoeffizienten der untersuchten Ionen in der Weise beeinflussen, daß nach der Formel (2) nicht einmal die chemische Hydratation berechnet werden kann. Im Gültigkeitsbereiche der Gleichung (6) ist dies möglich, wenn $\lambda/\lambda_x = \sqrt{dM_x}/\sqrt{dM}$ ist. Dies ist aber im Sinne des über Hydratation

Gesagten kaum wahrscheinlich. So steht eine einwandfreie Erklärung für diesen unerwarteten Befund noch aus. Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

Bei verschiedenen Anionen und Kationen haben BRINTZINGER und Mitarbeiter¹⁾ mit Cellophan und Cuprophan als Membran die Ionengewichte allgemein der stöchiometrischen Formeln entsprechend erhalten. Dabei wurden die Bezugsionen ohne Hydratwasser benutzt. Zur Kontrolle wurden einige Bestimmungen mit Cellafiltern ausgeführt. Dabei wurden die Ionengewichte mit guter Übereinstimmung mit den Daten von BRINTZINGER ohne Hydrathülle erhalten (Tabelle 4). Die Konstanz der Produkte $\lambda_x' \sqrt{M}$ zeigt wiederum die Gültigkeit der Formel (1).

$[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen haben BRINTZINGER und Mitarbeiter²⁾ mit Cellophan 300 als Membran als hydratisiert gefunden. Mit Cellafiltern haben wir unter den von BRINTZINGER benutzten Versuchsbedingungen die reinen Ionengewichte erhalten (Tabelle 4). Die Abweichung ist unseres Erachtens durch die von den Cellophan- und Cuprophanmembranen ausgeübte Behinderung der Dialyse verursacht.

In welchem Maße die Hydratation der Atom- bzw. Komplexionen deren Dialysenkoeffizienten beeinflusst und wie weit nach der Formel (2) der Grad der Hydratation berechnet werden kann, kann mit unseren wenigen, mit Cellafiltern ausgeführten Versuchen nicht als aufgeklärt betrachtet werden. Diesbetreffende Versuche sind im Gange.

c) Zur Komplexbildung

Nach BRINTZINGER und OSSWALD³⁾ sind u. a. die Co^{2+} -, Cu^{2+} -, Ni^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen in 2,0 mol.-(NH_4)₂SO₄-Lösung vorwiegend als zweikernige Sulfatokomplexe $[\text{Me}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ anwesend (Tabelle 5 Nr. 1 bis 4). Dabei wurde als Membran Cellophan 300 und als Bezugsion $[\text{CrO}_4]^{2-} = 118$ benutzt. Mit Cuprophan 15 als Membran haben wir die Daten von BRINTZINGER bestätigt (Tabelle 5 Nr. 6—10). Mit Cellafiltern erhält man unter gleichen Versuchsbedingungen für die Zusammensetzung der Komplexe die Formel $[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Auch diese

¹⁾ H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 172; **222** (1935), 312; **223** (1935), 106, **225** (1935), 221.

²⁾ H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 177; **222** (1935), 317.

³⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. allg. Chem. **221** (1934), 21.

Tabelle 5

Einfluß des Fremdelektrolyten

1—4: H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. allg. Chem. **221** (1939), 23, Tabelle 1. Cellophan 300, $\text{CrO}_4^{2-} = 116,0$. 5—10: M. GEGÖ, Magyar Chem. Folyoirat **45** (1939), 1. Cuprophane 15, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 112,1$. 11—18: eigene Daten, Cellafilter feinst. 11—16: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 112,1$. 17 und 18: $\text{CrO}_4^{2-} = 116,0$. Bei 1—4 und 6—10 wurde M_x nach der Formel $[\text{Me}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$, bei 12—14 und 17—18 nach der Formel $[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ berechnet. Die Temperatur betrug bei 5—18 25,00° C.

Nr.	Ion	λ_x	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$	$M_{\text{gef.}}$	M_x	Fremdelektrolyt
1	Co^{2+}	0,1622	0,3398	509,1	502,1	2,0 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
2	Cu^{2+}	0,1391	0,2936	516,8	511,4	„
3	Ni^{2+}	0,1635	0,3458	518,9	501,6	„
4	Zn^{2+}	0,1642	0,3467	517,2	515,0	„
5	CrO_4^{2-}	0,2460	0,2512	116,9	116,0	„
6	Co^{2+}	0,1213	0,2568	502,4	502,1	„
7	Cu^{2+}	0,1185	0,2537	513,8	511,4	„
8	Co^{2+}	0,0951	0,2015	503,4	502,1	2,0 mol. Na_2SO_4
9	Cu^{2+}	0,0978	0,2070	503,4	511,4	„
10	Ni^{2+}	0,0964	0,2023	493,7	501,6	„
11	CrO_4^{2-}	0,0766	0,0766	112,0	116,0	2,0 mol. MgSO_4
12	Cu^{2+}	0,0506	0,0766	256,9	255,7	„
13	Co^{2+}	0,0515	0,0752	239,0	251,0	„
14	Ni^{2+}	0,0504	0,0752	249,6	250,8	„
15	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	0,0905	0,1127	173,8	179,6	2,0 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
16	CrO_4^{2-}	0,1127	0,1145	114,9	116,0	„
17	Co^{2+}	0,0819	0,1154	230,8	250,9	„
18	Cu^{2+}	0,0776	0,1154	256,5	255,4	„

Abweichung ist unseres Erachtens durch die spezifische Behinderung der Dialyse durch die Cellophan- und Cuprophanmembran verursacht.

In 2,0 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - bzw. 1,5 mol. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösungen liegen nach BRINTZINGER und OSSWALD¹⁾ mit $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 112,1$ als Bezugslösung und Cuprophane 15 als Membran die komplexen Kobaltionen als zweischalige Tetrasulfato- bzw. Tetraoxalato-Komplexe vor. Mit Cellafiltern haben wir bei $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ das der stöchiometrischen Formel entsprechende Gewicht erhalten (Tabelle 5 Nr. 15). Nach BRINTZINGER und OSSWALD²⁾ ist in 2,0 mol. NaNO_3 -Lösung $[\text{Coen}_3]^{3+}$ (en = Äthylendiamin) als Doppelmolekel $[\text{Co}_2\text{en}_6]^{6+}$ vorhanden. Mit Cellafiltern als Membran bekommen wir das normale Ionengewicht (Tabelle 4). So bedürfen die mit Cellophan- und Cuprophanmembranen ermittelten

¹⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 253.

²⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 280. Z. anorg. allg. Chem. Bd. 247.

Ionengewichte der zweischaligen Komplexe¹⁾ unseres Erachtens einer Revision mit Cellafiltern; sonst wäre jede weitere Folgerung verfehlt.

d) Zur Membranwirkung

Nach MANEGOLD²⁾ haben die Poren von Cellophan 300 etwa 20 Å, die von Cuprophan 15 einen noch kleineren Durchmesser; sie besitzen demnach etwa die gleiche Größenordnung wie die Radien der dialysierenden Ionen. So ist eine spezifische Behinderung der Dialyse zu erwarten. Darauf weisen die $\lambda'_x \sqrt{M}$ -Werte der Tabellen 1 und 2 hin. Hierfür spricht auch der Befund von JANDER und SPANDAU³⁾, daß sich bei der Benutzung von Cellophan- und Cuprophanmembranen mit wachsender Ionengröße im Vergleich zu den Diffusionskoeffizienten zu kleine Dialysenkoeffizienten ergeben.

Mit wachsender Fremdelektrolytkonzentration haben wir in Chloridlösungen mit Cellophan und Cuprophan als Membranen ganz unwahrscheinliche Ionengewichte erhalten (Tabelle 6), ein Zeichen dafür, daß die Porenweite der genannten Membranen konzentrationsabhängig geändert und dadurch die Dialyse der untersuchten Ionen beeinflusst wird. Mit Cellafiltern haben wir unter gleichen Versuchs-

Tabelle 6
Messungen mit Cuprophan 15
 $S_2O_3 = 112,1, 25,00^\circ C$

Ion	λ_x	$\lambda_{S_2O_3}$	λ'_x	$M_{gef.}$	M_x	Fremdelektrolyt
CrO_4^{2-}	0,2005	0,2017	0,9940	113,4	116,0	3,0 mol-NaCl
Co^{2+}	0,1695	0,1972	0,8595	151,7	58,97	„
Cu^{2+}	0,1708	0,2017	0,8468	156,3	63,57	„
Ni^{2+}	0,1482	0,2017	0,7348	152,6	58,68	„
CrO_4^{2-}	0,0433	0,0439	0,9864	115,2	116,0	4,0 mol-MgCl ₂
Cu^{2+}	0,0648	0,0439	1,476	51,45	63,57	„
Co^{2+}	0,0753	0,0464	1,623	42,57	58,97	„
Ni^{2+}	0,0687	0,0464	1,478	51,29	58,68	„
CrO_4^{2-}	0,1353	0,1386	0,9987	117,6	116,0	5,0 mol-NaCl
Cu^{2+}	0,1036	0,0899	1,152	84,42	63,57	„
Co^{2+}	0,1032	0,0899	1,148	85,07	58,97	„
Ni^{2+}	0,1068	0,0885	1,207	76,97	58,68	„
Ba^{2+}	0,2146	0,1147	1,871	32,03	137,4	„

¹⁾ H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 253; **224** (1935), 103; **225** (1935), 33, 312, 365; **228** (1936), 61; **229** (1936), 410; **230** (1937), 28, 176, 416; **231** (1937), 281; **235** (1938), 120, 124, 126, 242.

²⁾ E. MANEGOLD, Kolloid-Z. **78** (1937), 129.

³⁾ G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A **185** (1939), 325; **187** (1940), 13.

bedingungen zuverlässige Resultate (bei Co^{2+} -, Cu^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen der Formel MeCl_4^{2-} entsprechende Ionengewichte) erhalten (Tabelle 7).

Tabelle 7
Messungen mit Cellafiltern, feinst
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 112,1, 25,00^\circ \text{C}$

Ion	λ_x	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$	λ'_x	$\lambda'_x \sqrt{M}$	$M_{\text{gef.}}$	M_x	Fremdelektrolyt
$[\text{CrO}_4]^{2-}$	0,1062	0,1099	0,9664	10,41	120,0	116,0	5,0 mol-NaCl
Cu^{2+}	0,0797	0,1099	0,7252	10,39	213,2	205,4	„
Co^{2+}	0,0830	0,1081	0,7678	10,88	190,2	200,8	„
Ni^{2+}	0,0838	0,1098	0,7632	10,80	192,5	200,5	„
$[\text{CrO}_4]^{2-}$	0,0641	0,0646	0,9888	10,65	114,7	116,0	4,0 mol-MgCl ₂
Cu^{2+}	0,0462	0,0616	0,7500	10,75	199,3	205,4	„
Co^{2+}	0,0465	0,0616	0,7548	10,70	196,7	200,8	„
Ni^{2+}	0,0456	0,0616	0,7400	10,48	204,6	200,5	„

Wie aus den Daten der Tabellen 5—7 zu ersehen ist, führten die mit Cellafiltern gemachten Messungen in mehreren Fällen zu anderen Resultaten, als sie BRINTZINGER und Mitarbeiter mit Cellophan und Cuprophan als Membran erhalten haben. Eine weitere Kontrolle ist im Gange.

In welchem Maße die eingangs erwähnten Faktoren der spezifischen Behinderung die mit Cellophan- und Cuprophanmembranen erhaltenen Resultate beeinflussen, sind wir noch im Unklaren. Da kein einfacher Zusammenhang zwischen Ionengröße und Beeinflussung der Dialysenkoeffizienten der Atomionen besteht, ist es evident, daß neben der Porengröße auch die spezifischen Kohäsionskräfte zwischen Membran und dialysierten Ionen eine Rolle spielen werden. Weitere Versuche zu dieser Frage sind im Gange.

e) Zur Kontrolle der Gewichte der Bezugionen

Im Gültigkeitsbereiche der Formel (1) erhält man mit den nach der Gleichung (9) in der erwähnten Weise umgerechneten λ'_x -Werten unabhängig von den benutzten Membranen und Fremdelektrolyten für $\lambda'_x \sqrt{M}$ im Mittel den Wert 10,65.

Nach den Daten der Tabellen 1—3, 5 und 6 ergeben die Co^{2+} -, Cu^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen ihre Ionengewichte gegenseitig richtig. Da aber die $\lambda'_x \sqrt{M}$ -Werte bei diesen Ionen zu klein sind, wäre es verfehlt, sie als Bezugionen zu benutzen. Dafür spricht auch der Umstand, daß ihre mit $[\text{CrO}_4]^{2-}$ oder $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ als Bezugionen berechneten Ionengewichte unrichtig ausfallen. Dementsprechend kann dieser Befund, daß die Bezugionen ihre Ionengewichte gegenseitig richtig

ergeben, als eine Kontrolle des richtig gewählten Bezugsgewichtes nur angesehen werden, wenn die $\lambda_x' \sqrt{M}$ -Werte in der Nähe des Mittelwertes 10,65 liegen.

Zusammenfassung

Es wurden die möglichen Fehlerquellen der Dialysenmethode besprochen und experimentell gezeigt, daß der Wert der aus den Dialysenkoeffizienten berechneten Ionengewichte von der benutzten Membran abhängt.

Szeged (Ungarn), Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1941.

Zur Lichtabsorption von Nickelrhodanidlösungen

2. Nichtwässrige Lösungen¹⁾

Von Á. v. Kiss und P. Csokán

Mit 4 Abbildungen im Text

Einleitung

Unlängst¹⁾ wurden die Extinktionskurven von Nickelrhodanid in Neutralsalz- und Kaliumrhodanidlösungen aufgenommen. Anschließend an diese Untersuchungen wurden die Extinktionskurven von Nickelrhodanid in Wasser-Nichtelektrolytgemischen, weiterhin in wasserfreien organischen Lösungsmitteln ausgemessen. Bezüglich der experimentellen Einrichtung und der Meßmethode verweisen wir auf die erwähnte frühere Arbeit. Der Kürze wegen werden die dort angegebenen Tatsachen als bekannt vorausgesetzt.

Ni(SCN)₂ wurde aus NiSO₄ und Ca(SCN)₂ bereitet. Das Rohprodukt wurde aus Äthylalkohol zweimal umkristallisiert und der Alkohol im Vakuumexsikkator entfernt. Die organischen Lösungsmittel wurden nach WEIGERT²⁾ gereinigt.

Die Extinktionskurven

Die gemessenen Extinktionskurven³⁾ sind in Abb. 1—4 abgebildet. Bei der Besprechung der Versuchsdaten dienen als Bezugskurven die Absorptionsspektren von wässrigen Ni(ClO₄)₂- bzw. Ni(SCN)₂-Lösungen. Diese wurden daher in allen Abbildungen punktiert eingezeichnet. In der Tabelle 1 sind die Bandenmaxima in Mikrometer und die log ε-Werte bei der Wellenlänge der Maxima zusammengestellt.

Von wasserfreiem Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol wird die Extinktionskurve der wässrigen Lösung von 0,10 Mol Ni(SCN)₂

¹⁾ 1: vgl. Á. v. Kiss u. P. Csokán, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1941), 355.

²⁾ F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, Akad. Verlagsges. Leipzig 1927, S. 212.

³⁾ Vgl. Á. v. Kiss u. P. Csokán, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1941), 355.

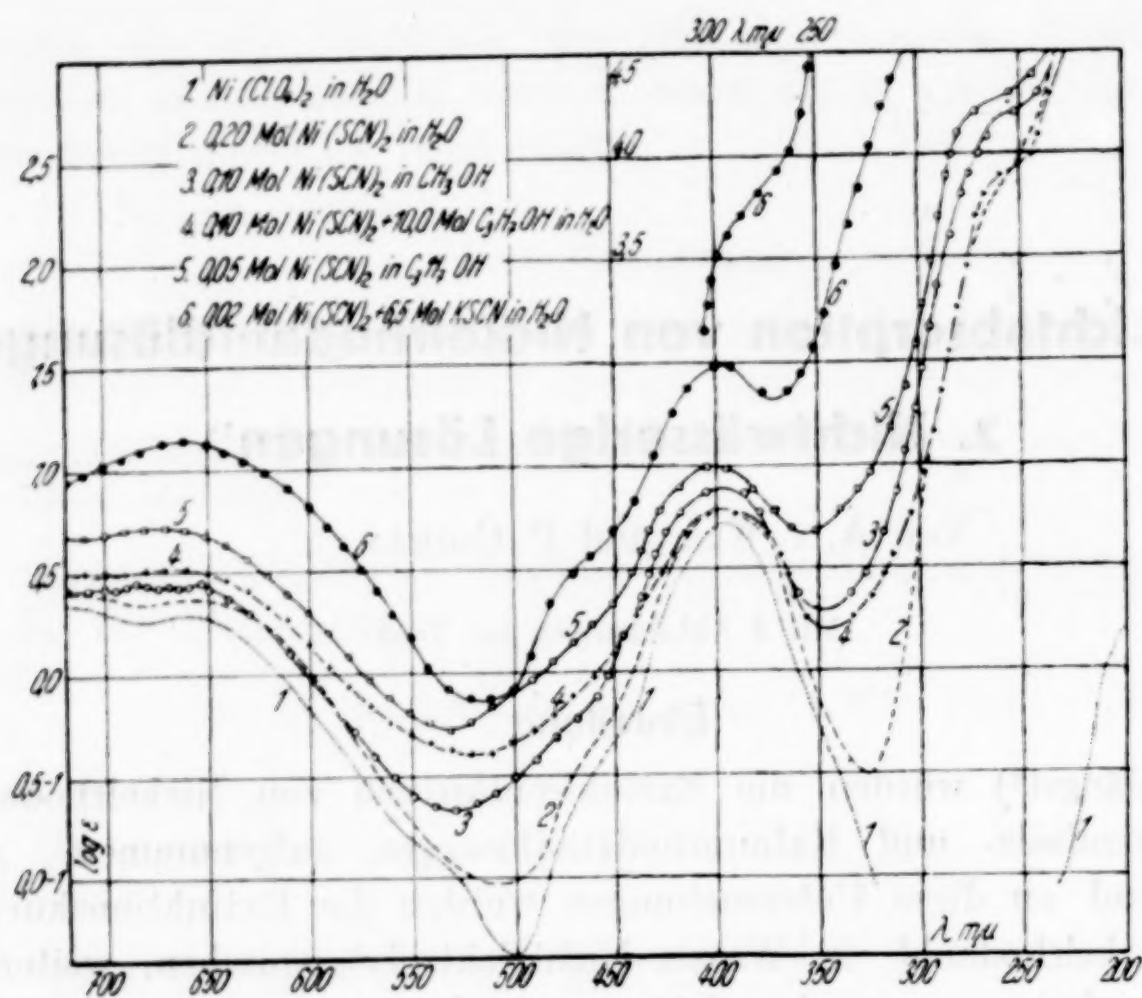


Abb. 1. Extinktionskurven

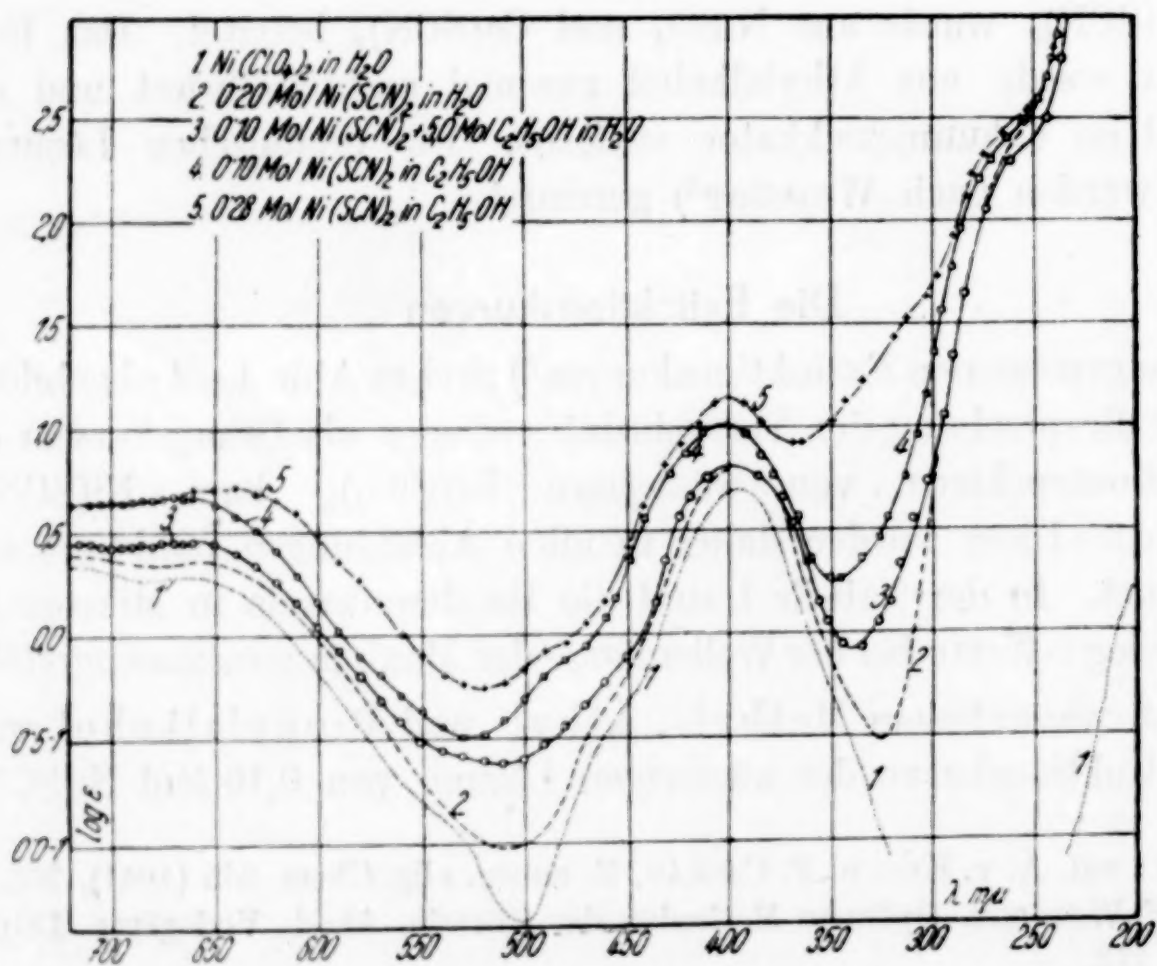


Abb. 2. Extinktionskurven

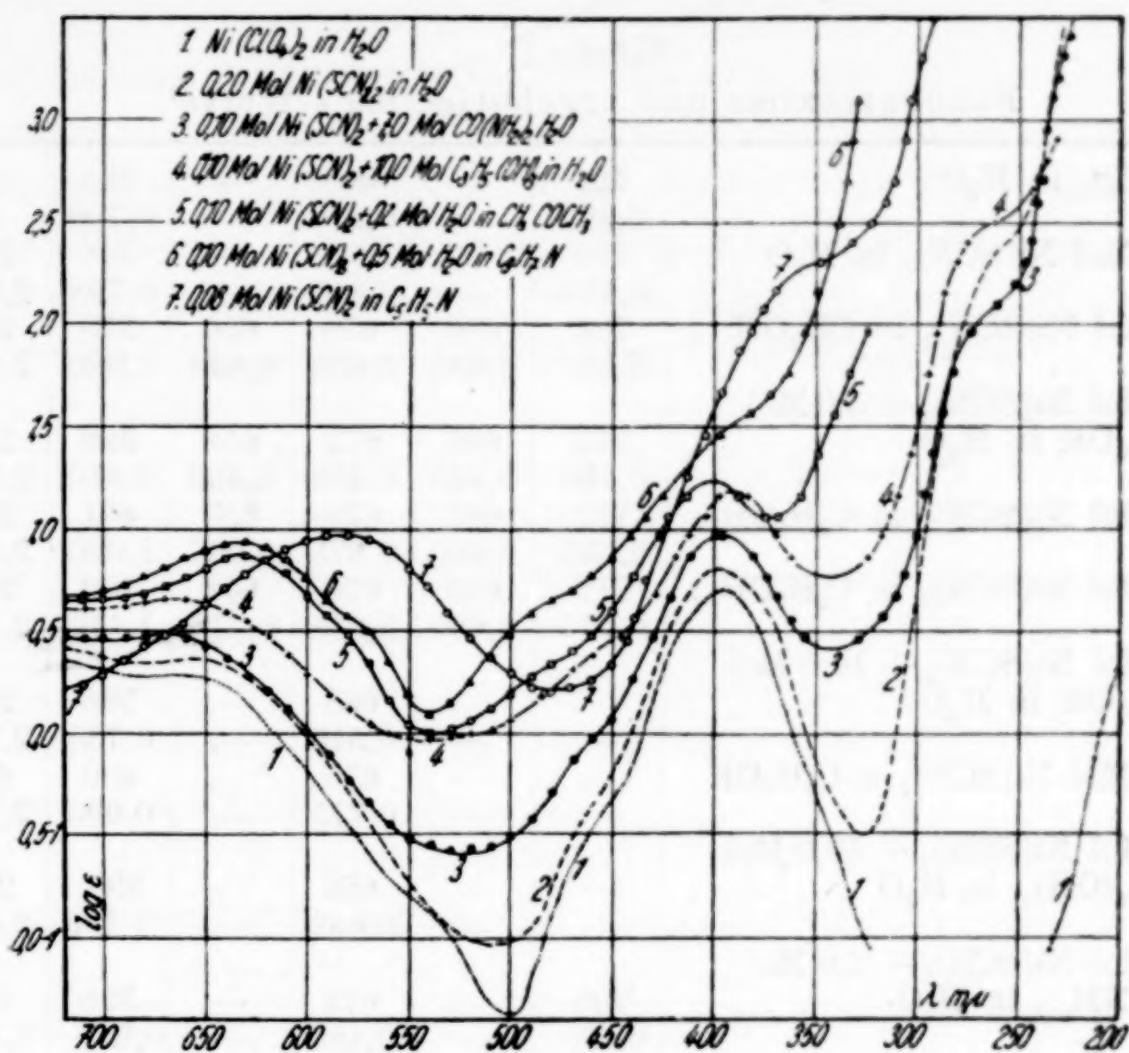


Abb. 3. Extinktionskurven

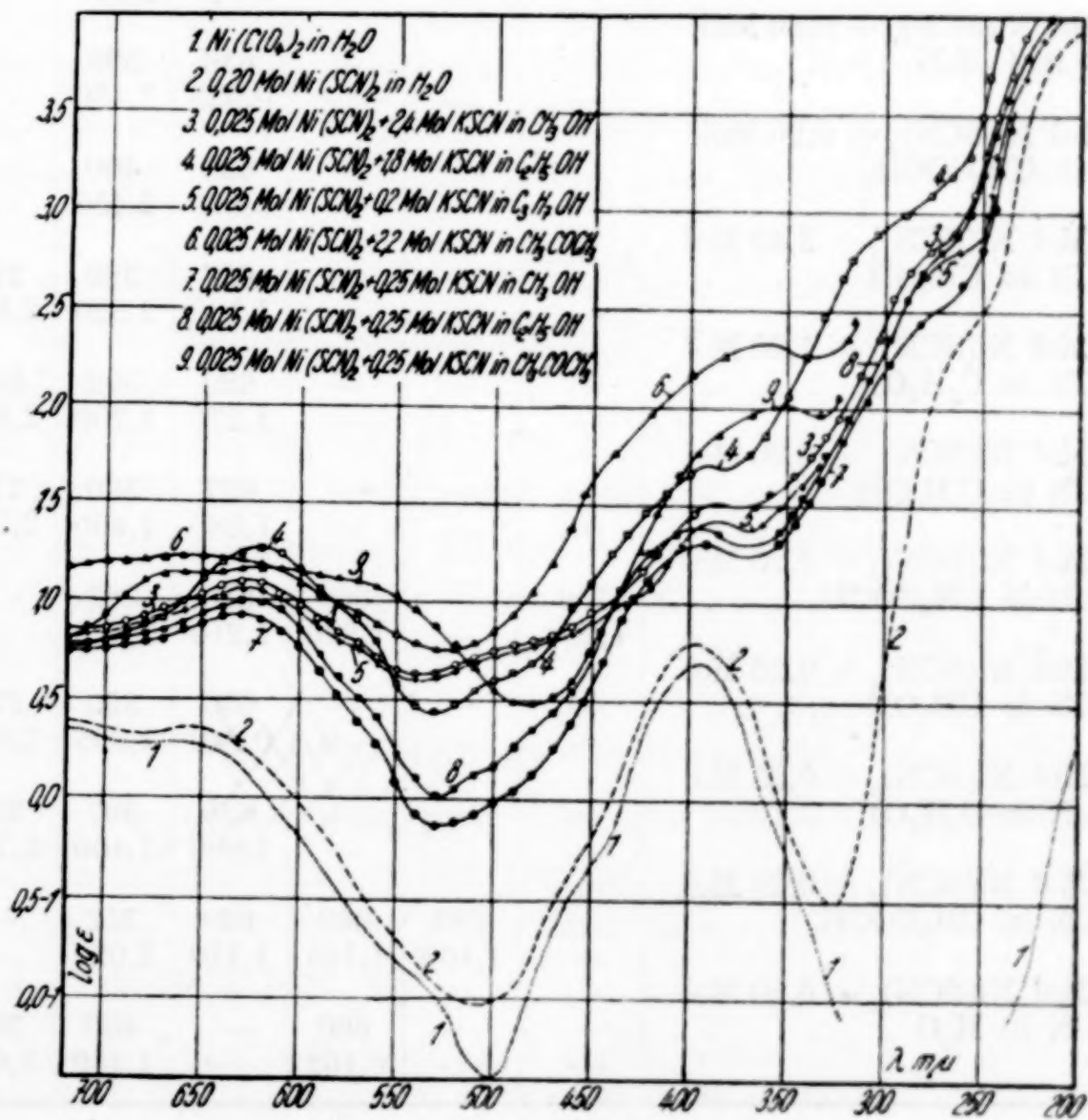


Abb. 4. Extinktionskurven

Tabelle 1
Bandenmaxima und zugehörige log ϵ -Werte

Ni(ClO ₄) ₂ in H ₂ O	722	—	660	—	395	—
	0,320	—	0,270	—	0,700	—
0,020 Mol Ni(SCN) ₂ in H ₂ O . .	710	—	650	—	398	260
	0,400	—	0,465	—	0,798	2,342
0,10 Mol Ni(SCN) ₂ in CH ₃ OH .	704	686	670	656	379	260
	0,610	0,635	0,635	0,640	1,080	2,885
0,10 Mol Ni(SCN) ₂ + 5,0 Mol C ₂ H ₅ OH in H ₂ O	712	686	672	658	399	258
	0,460	0,440	0,458	0,465	0,810	2,370
0,10 Mol Ni(SCN) ₂ in C ₂ H ₅ OH .	712	685	670	650	401	260
	0,635	0,660	0,675	0,665	1,020	2,440
0,28 Mol Ni(SCN) ₂ in C ₂ H ₅ OH .	712	685	670	642	402	265
	0,635	0,660	0,675	0,715	1,140	2,450
0,10 Mol Ni(SCN) ₂ + 10,0 Mol C ₃ H ₇ OH in H ₂ O	—	—	668	—	396	260
	—	—	0,515	—	0,785	2,390
0,050 Mol Ni(SCN) ₂ in C ₃ H ₇ OH	—	—	675	—	400	267
	—	—	0,715	—	0,995	2,740
0,10 Mol Ni(SCN) ₂ + 10,0 Mol C ₃ H ₈ (OH) ₃ in H ₂ O	—	—	668	—	398	260
	—	—	0,668	—	1,185	2,480
0,10 Mol Ni(SCN) ₂ + 7,0 Mol CO(NH ₂) ₂ in H ₂ O	709	—	672	—	398	260
	0,470	—	0,480	—	0,975	2,110
0,080 Mol Ni(SCN) ₂ in C ₅ H ₅ N .	—	—	—	585	358	—
	—	—	—	0,970	2,275	—
0,10 Mol Ni(SCN) ₂ + 0,50 Mol H ₂ O in C ₉ H ₇ N	—	—	—	630	398	—
	—	—	—	0,935	1,450	—
0,10 Mol Ni(SCN) ₂ + 0,20 Mol H ₂ O in CH ₃ COCH ₃	—	—	—	630	400	—
	—	—	—	0,875	1,450	—
0,025 Mol Ni(SCN) ₂ + 2,40 Mol KSCN in CH ₃ OH	—	—	—	627	389	272
	—	—	—	1,100	1,520	2,845
0,025 Mol Ni(SCN) ₂ + 1,80 Mol KSCN in C ₂ H ₅ OH	—	—	—	620	392	300
	—	—	—	1,270	1,700	2,925
0,025 Mol Ni(SCN) ₂ + 0,20 Mol KSCN in C ₃ H ₇ OH	—	—	—	627	390	271
	—	—	—	1,080	1,400	2,770
0,025 Mol Ni(SCN) ₂ + 2,20 Mol KSCN in CH ₃ COCH ₃	700	—	660	630	363	—
	1,200	—	1,220	1,210	2,325	—
0,025 Mol Ni(SCN) ₂ + 0,25 Mol KSCN in CH ₃ OH	—	—	—	630	395	275
	—	—	—	0,940	1,305	2,500
0,025 Mol Ni(SCN) ₂ + 0,25 Mol KSCN in C ₂ H ₅ OH	—	—	—	625	397	275
	—	—	—	1,000	1,400	2,760
0,025 Mol Ni(SCN) ₂ + 0,25 Mol KSCN in CH ₃ COCH ₃	—	680	660	620	352	—
	—	1,100	1,145	1,170	2,020	—
0,020 Mol Ni(SCN) ₂ + 6,50 Mol KSCN in H ₂ O	—	—	660	—	400	288
	—	—	0,162	—	1,149	3,699

in dem ganzen Bereiche des Spektrums ohne wesentliche Gestaltsänderung erhöht (Abb. 1, Kurven 3 und 5, Abb. 2, Kurven 4 und 5). Die Wirkung der genannten Alkohole wächst mit der Anzahl der Kohlenstoffatome¹⁾. In Wasser-Alkoholgemischen erhält man gleich strukturierte Extinktionskurven (Abb. 2, Kurve 3, Abb. 1, Kurve 4).

Von 10,0 Mol-Glycerin wird die Extinktionskurve 0,10 Mol- $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ stärker erhöht als von wasserfreien Alkoholen (Abb. 3, Kurve 4). Die einwertigen Alkohole bzw. Glycerin verschieben die Bande bei $395\text{ m}\mu$ etwas nach langen bzw. nach kurzen Wellen (Tabelle 1). In wasserfreiem Glycerin konnte die Extinktionskurve nicht aufgenommen werden.

Von 7,0 Mol wässriger Carbamidlösung wird die Extinktionskurve von 0,10 Mol $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ -Lösung ohne wesentliche Strukturänderung erhöht (Abb. 3, Kurve 3).

In Pyridin als Lösungsmittel erhält man eine anders strukturierte Extinktionskurve (Abb. 3, Kurve 7) als die bis jetzt besprochenen. Bei 580 bzw. $360\text{ m}\mu$ ist eine breite Bande bzw. ein Wendepunkt der Kurve zu beobachten.

Die in wasserhaltigem Chinolin gemessene Extinktionskurve weicht wieder von den bis jetzt besprochenen ab (Abb. 3, Kurve 6). Bei $630\text{ m}\mu$ liegt eine breite Bande mit einem Nebenmaximum bei $575\text{ m}\mu$. Von $550\text{ m}\mu$ steigt die Extinktionskurve an. An dem aufsteigenden Ast sind bei 480 — $400\text{ m}\mu$ zwei Wendepunkte zu beobachten.

In wasserhaltigem Aceton erhält man eine ähnliche Extinktionskurve wie in Chinolin (Abb. 3, Kurve 5); nur bei $400\text{ m}\mu$ liegt eine schmale Bande.

In wasserfreien Alkoholen in Gegenwart von überschüssigen Rhodanionen erhält man anders strukturierte Extinktionskurven als in wasserfreien Alkoholen ohne Rhodanionenüberschuß (Abb. 4, Kurven 3—9). Die Form der Kurven ist etwas von dem Alkohol abhängig.

Zur Konstitution der Komplexe

Die in verdünnten wässrigen Lösungen von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ gemessenen Extinktionskurven gehören den $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen, die bei großem Überschuß an SCN^- -Ionen gemessenen den $[\text{Ni}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -Ionen zu (Abb. 1, Kurven 1 bzw. 6).

¹⁾ Vgl. Á. v. KISS u. M. RICHTER, Z. physik. Chem. Abt. A 187 (1940), 211; Á. v. KISS u. P. CSOKÁN, Z. physik. Chem. Abt. A 188 (1941), 27.

Die Abhängigkeit der Extinktionskurven von in wasserfreien Nichtelektrolyten gelösten wasserfreiem $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ (Abb. 1, Kurven 3 und 5, Abb. 2, Kurve 4, Abb. 3, Kurve 7) weist auf das Eindringen der Lösungsmittelmoleküle in die Koordinationszone des Komplexes hin: $[\text{Ni}(\text{SCN})_2\text{L}_2]$ (L = Lösungsmittelmolekül). In Wasser-Nichtelektrolytgemischen als Lösungsmittel hat man mit gemischten Komplexen $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_x\text{L}_y]$ zu rechnen. Die Zusammensetzung dieser Komplexe muß einstweilen offen bleiben.

Beim Überschuß an Rhodanionen geht die Umwandlung $[\text{Ni}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \rightarrow [\text{Ni}(\text{SCN})_4]^{2-}$ vor sich. Da die gemessenen Extinktionskurven keinen Schnittpunkt haben, kann nicht festgestellt werden, ob die Umwandlung in zwei oder in mehreren Stufen vor sich geht. Da die Grenzkurve von dem Nichtelektrolyten abhängt, ist die Umwandlung entweder nicht vollständig oder aber es dringt das Lösungsmittelmolekül in die Koordinationszone des Komplexes ein: $[\text{Ni}(\text{SCN})_4\text{L}_2]^{2-1)}$. Der weiteren Aufklärung der Frage steht die schlechte Löslichkeit von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ und KSCN in organischen Lösungsmitteln im Wege.

Zusammenfassung

Es wurden die Extinktionskurven von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in Wasser und in verschieden konzentrierten Wasser-Nichtelektrolytgemischen, sowie die von wasserfreiem $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in organischen Lösungsmitteln gemessen.

Die Veränderungen der Extinktionskurven von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in organischen Lösungsmitteln werden durch die Bildung von $[\text{Ni}(\text{SCN})_2\text{L}_2]$ -Komplexen verursacht. Bei Gegenwart von überschüssigen SCN^- -Ionen entsteht allgemein der Komplex $[\text{Ni}(\text{SCN})_4]^{2-}$. In gewissen organischen Lösungsmitteln hat man auch mit $[\text{Ni}(\text{SCN})_4\text{L}_2]^{2-}$ Komplexen zu rechnen.

¹⁾ Vgl. Á. v. KISS u. P. CSOKÁN, Z. physik. Chem. Abt. A 187 (1940), 211.

Szeged, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Mai 1941

Über Siliciumarsenide

Von WILHELM KLEMM und PETER PIRSCHER¹⁾

Mit 3 Abbildungen im Text

Versuche, Arsenverbindungen des Siliciums darzustellen, führte schon CLEMENS WINKLER²⁾ aus. Mit den damals zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln gelang ihm die direkte Vereinigung der beiden Elemente nicht. Dagegen konnte er durch Zusammenschmelzen von Zink mit Silicium und viel Arsen unter einer Decke von Kryolith und Kochsalz einen Arsen-Silicium-Zink-Regulus erhalten, aus dem bei der Behandlung mit Salzsäure ein graues kristallines Pulver zurückblieb. Beim gelinden Glühen im Wasserstoffstrom erhielt WINKLER hieraus ein schwärzlich graues schimmerndes Pulver, das nach den mikroskopischen Untersuchungen gleichförmig war und aus kleinen, kurzen Nadeln bestand. Die Analyse führte zur Formel Si_6As . Durch Zusammenschmelzen mit verschiedenen Metallen wurden dann noch mehrere Dreistofflegierungen hergestellt.

Modernen Ansprüchen können diese Untersuchungen von CL. WINKLER nicht mehr genügen. Es wurde daher eine systematische Untersuchung des Systems Silicium/Arsen durchgeführt.

Vorversuche, die H. KILIAN durchführte, zeigen, daß sich Si und As im zugeschmolzenen Quarzröhrchen bei Temperaturen von etwa 1000° glatt legieren. Röntgenaufnahmen der erstarrten Schmelzen, die ziemlich linienreiche Diagramme lieferten, wiesen darauf hin, daß wahrscheinlich zwei Silicium/Arsenverbindungen existieren. Dieses Ergebnis wurde durch eine eingehende thermische Analyse (Teil I) bestätigt. Im Teil II werden aus den erhaltenen Ergebnissen einige allgemeine Schlüsse abgeleitet.

I. Das System Si/As

A. Thermische Analyse

Zur Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven dienten Geräte aus starkwandigem Quarzglas ähnlicher Art, wie sie bereits von H. STÖHR u. W. KLEMM³⁾ benutzt worden sind. Die Auf-

¹⁾ D 86, 1. Teil.

²⁾ CL. WINKLER, J. prakt. Chem. **91** (1864), 193.

³⁾ H. STÖHR u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 205, Abb. 1.

nahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven erfolgte durch automatische Registrierung. Im Gebiet von 30—60 Atom-% Si wurden die Proben, um die Reaktion zu vervollständigen, vor der eigentlichen thermischen Analyse in starkwandigen Quarzbömbchen auf 1250 bis

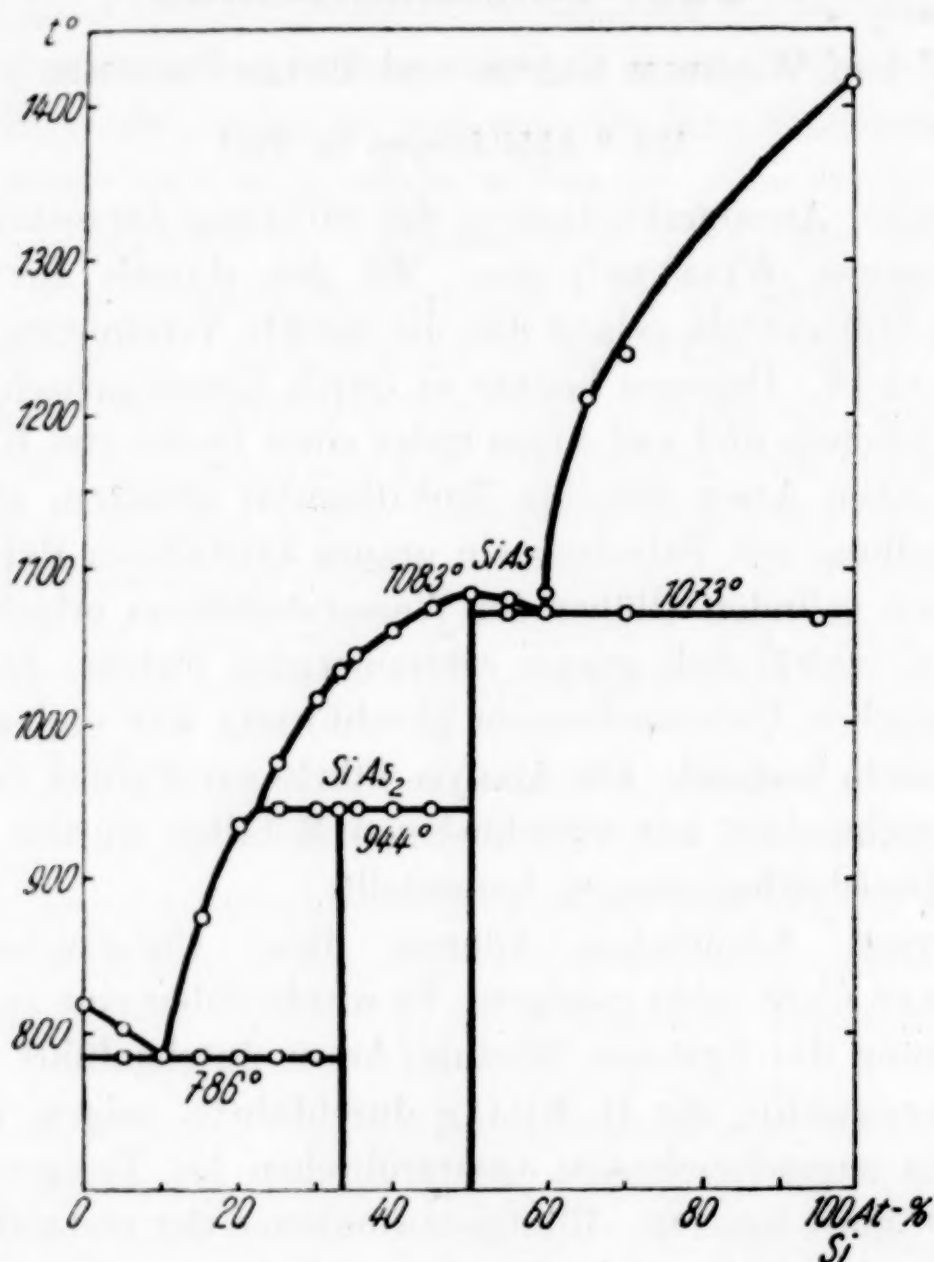


Abb. 1. Zustandsdiagramm Silicium/Arsen

1300° vorerhitzt, dann gepulvert und jetzt erst der thermischen Analyse unterworfen.

Das Ergebnis der thermischen Analyse zeigt Abb. 1, zu der im einzelnen folgendes zu bemerken ist:

1. Es existieren zwei Verbindungen, von denen die eine bei 1083° kongruent schmilzt¹⁾, während die andere ein verdecktes Maximum bildet.

¹⁾ Beim Erstarren dieser kongruent schmelzenden Verbindung fand man stets leichte Unterkühlungen, so daß zur Ermittlung des wahren Schmelzpunktes eine geringe Extrapolation erforderlich war. Die Richtigkeit der Extrapolation ergab sich aus der Erhitzungskurve. Das gleiche gilt für die beiden Kurvenäste, auf denen sich die Verbindung primär ausscheidet.

2. Die Zusammensetzung der kongruent schmelzenden Verbindung ergibt sich aus dem — allerdings nur flachen — Maximum der Schmelzkurve zu SiAs . Zur Festlegung der Zusammensetzung der inkongruent schmelzenden Verbindung waren die Abkühlungskurven nicht brauchbar, weil — wie fast stets bei einem verdeckten Maximum — die Umsetzung der Schmelze mit dem primär ausgeschiedenen SiAs nur unvollständig verläuft. Es wurden deshalb Proben verschiedener Zusammensetzung, die bereits einmal durchgeschmolzen waren, gepulvert und einige Tage lang $50\text{--}100^\circ$ unterhalb der Zersetzungstemperatur der Verbindung getempert. Nahm man jetzt Erhitzungskurven auf, so war das Eutektikum (786°) bei der Legierung mit 25 Atom-% Si noch deutlich zu erkennen, während es bei Legierungen mit 33 und 35 Atom-% Si nicht mehr auftrat. Andererseits war der Wärmeeffekt bei der Zersetzungstemperatur (944°) bei 33 Atom-% Si deutlich größer als bei 25 und 35 bzw. 40 Atom-% Si. Daraus folgt, daß die Verbindung bei 33 Atom-% Si liegt und die Zusammensetzung SiAs_2 besitzt.

B. Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgendiagramme der beiden Verbindungen sind in Abb. 2 mit denen der Ausgangsstoffe zusammengestellt. Es ergeben sich für

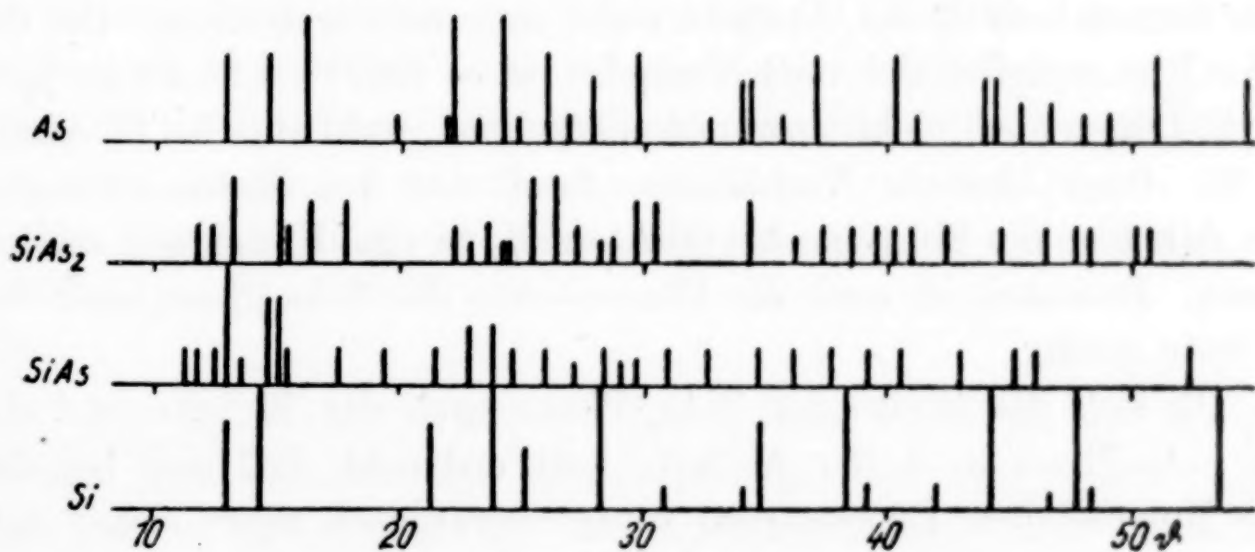


Abb. 2. Röntgendiagramm (Kupferstrahlung)

die beiden Verbindungen Diagramme, die beide voneinander und von denen der Ausgangsstoffe verschieden sind.

C. Löslichkeitsverhältnisse

Für eine merkliche Löslichkeit der beiden Verbindungen in den Ausgangsstoffen ergaben sich keine Hinweise. Weder das As- noch das Si-Diagramm wurde durch das Zulegieren geringer

Mengen von SiAs_2 bzw. SiAs verändert. Die röntgenographische Untersuchung war dadurch erschwert, daß — wie Eichaufnahmen an Pulvermischungen zeigten — die sehr linienreichen Diagramme der Verbindungen neben den linienarmen der Ausgangsstoffe erst bei verhältnismäßig großem Gehalt zu erkennen waren. Festgestellt wurde, daß eine erstarrte Schmelze mit 5 Atom-% Si die SiAs_2 -Linien schwach zeigte und zwar fast ebenso stark, wie die einer Aufnahme eines gleich zusammengesetzten Pulvergemisches von As und SiAs_2 .

Das gleiche fand man auf der Si-Seite mit einer Legierung von Si mit 5 Atom-% As. Außerdem fand man bei einer solchen Legierung, daß beim Erstarren das Eutektikum bei 1073° in der Abkühlungskurve noch deutlich auftrat. Die mikroskopische Beobachtung eines getemperten Präparates dieser Zusammensetzung ließ neben derben Si-Kristallen die glänzenden plattenförmigen SiAs -Teilchen deutlich erkennen.

Über die Phasenbreite der einzelnen Verbindungen ist folgendes zu sagen: Bei einer Legierung mit 25 Atom-% Si waren nach dem Tempern bei $\sim 850^\circ$ die As-Linien deutlich zu erkennen. Sie waren nur wenig schwächer als die eines gleich zusammengesetzten Pulvers aus As und SiAs_2 . Die Phasenbreite der SiAs_2 -Phase kann sich demnach nach der As-Seite nicht sehr weit erstrecken. Bei der SiAs -Phase ließen sich nach Tempern bei $\sim 1000^\circ$ bei 55 Atom-% Si die Si-Linien noch nicht einwandfrei erkennen, wohl aber bei 60 Atom-% Si. Ganz ähnliche Verhältnisse fand man bei Eichmischungen, nur daß hier die Si-Linien bei 60-Atom-% Si eine Kleinigkeit stärker waren. Demnach ist auch die Phasenbreite der SiAs -Phase nach der Si-Seite gering.

Ob sich die Breite der SiAs_2 -Phase nach der Si-Seite und die der SiAs -Phase nach der As-Seite weit erstreckt, ließ sich bei den sehr linienreichen Diagrammen röntgenographisch nicht sicher entscheiden. Nach der thermischen Analyse ist es jedoch unwahrscheinlich. Insgesamt ergibt sich somit, daß die Phasenbreiten durchweg gering sind.

Vergleicht man die hier erhaltenen Ergebnisse mit denen von CL. WINKLER, so zeigt sich wieder einmal mehr, daß rein präparative Versuche bei derartigen Systemen nur in seltenen Fällen zu brauchbaren Ergebnissen führen; denn für die Existenz der von CL. WINKLER gefundenen Verbindung Si_6As findet sich keinerlei Anzeichen. Daß WINKLER bei mehreren Versuchen Kristalle der gleichen Zusammensetzung erhielt, ist offensichtlich zufällig und durch die Darstellungsmethode bedingt.

D. Die Eigenschaften der Verbindungen

1. Dem äußeren Aussehen nach stellt SiAs_2 eine grobkristalline Masse von grauschwarzer Farbe dar. SiAs zeigt ausgesprochen blättrige Struktur. Es zerfällt schon bei leichtem Drücken in metallisch glänzende Schollen. Neben Si ist SiAs mikroskopisch leicht zu erkennen.

2. Im chemischen Verhalten sind die beiden Verbindungen sehr widerstandsfähig. Kocht man sie mit H_2O , HCl oder KOH , so werden sie nicht in erkennbarem Maße angegriffen. In den Lösungen ließ sich nur bei SiAs_2 Arsen in Spuren nachweisen. NaOCl und konz. HNO_3 greifen dagegen in der Wärme lebhaft an.

3. Beim Erhitzen im Porzellantiegel mit dem Bunsenbrenner gab SiAs_2 As ab, was sich auch im Geruch deutlich zu erkennen gab. SiAs veränderte sich unter diesen Bedingungen nicht; der Gewichtsverlust betrug nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen weniger als 1%. Um einen Eindruck über den Arsendissoziationsdruck zu gewinnen, wurden Proben von SiAs_2 bzw. SiAs in evakuiert zugeschmolzenen Quarzröhrchen so in einen elektrischen Ofen gebracht, daß das Ende der Röhrchen aus dem Ofen herausragte. Bei SiAs_2 trat schon bei einer Temperatur von 450° ein ganz schwacher As-Spiegel auf, bei 600° schieden sich schon erhebliche Mengen As ab. Bei dem SiAs -Präparat zeigte sich der erste schwache Spiegel zwischen 850 und 900° . Bei 1000° wurde auch hier ein kräftiger As-Beschlag abgeschieden. Demnach ist der As-Dissoziationsdruck bei beiden Verbindungen bei höheren Temperaturen nicht zu vernachlässigen; beim SiAs_2 ist er erwartungsgemäß größer als beim SiAs .

4. Die Kristallstrukturen der beiden Verbindungen lassen sich aus DEBYE-Aufnahmen nicht ermitteln, da sehr linienreiche Diagramme erhalten wurden. Ihre Aufklärung muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

5. Über die Dichten und Molvolumina unterrichten Abb. 3 und Tabelle 1 (S. 216). Es zeigt sich, daß sich die beiden Verbindungen aus den Komponenten unter einer deutlichen Volumenvergrößerung bilden. Ganz ähnliches fanden H. STÖHR und W. KLEMM¹⁾ im System Ge/As. Wir stellen die Molekularvolumina und die daraus berechneten As-Inkrementen in Tabelle 2 zusammen. Die Inkrementen

¹⁾ H. STÖHR u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 205ff.

liegen eine Kleinigkeit höher, als es dem Atomvolumen des As ($13,08 \text{ cm}^3$) entspricht; sie sind deutlich größer als das As-Inkrement in halbmetalischen Verbindungen (11 cm^3) nach W. BILTZ¹).

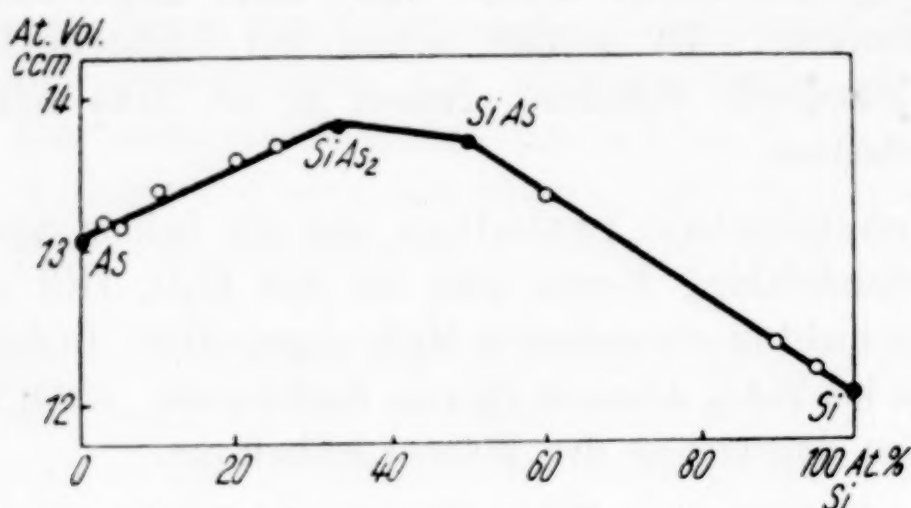


Abb. 3. Atom- bzw. Molvolumina

Tabelle 1
Dichten und Atom- bzw. Molvolumina

Zusammensetzung	d_4^{20}	Atom- bzw. Molvolumen
As	5,72 ₄	13,0 ₈
As _{0,97} Si _{0,03}	5,58 ₂	13,1 ₇
As _{0,95} Si _{0,05}	5,51 ₉	13,1 ₅
As _{0,914} Si _{0,086}	5,30 ₆	13,3 ₆
As _{0,80} Si _{0,20}	4,83 ₇	13,5 ₇
As _{0,67} Si _{0,33}	4,30 ₁	13,7 ₉
As _{0,50} Si _{0,50}	3,76 ₀	13,6 ₉
As _{0,40} Si _{0,60}	3,50 ₃	13,3 ₆
As _{0,10} Si _{0,90}	2,64 ₃	12,3 ₈
As _{0,05} Si _{0,95}	2,48 ₇	12,2 ₂
Si	2,32 ₉	12,0 ₄

Tabelle 2
Arseninkremente

	Molvolumen	As-Inkrement
SiAs ₂	41,4	14,7
SiAs	27,4	15,3
GeAs ₂	41,3	13,8
GeAs	28,2	14,4

Ähnliches fanden M. ZUMBUSCH, M. HEIMBRECHT und W. BILTZ²) bei GeP. Das P-Inkrement liegt hier mit 12 cm^3 ebenfalls höher als sonst in halbmetalischen Verbindungen (10 cm^3). Es liegt in der Mitte zwischen dem schwarzen ($11,4 \text{ cm}^3$) und dem roten Phosphor ($13,2 \text{ cm}^3$).

¹) Vgl. W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, S. 231. Leipzig 1934.

²) M. ZUMBUSCH, M. HEIMBRECHT u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 237.

II. Vergleich mit verwandten Systemen

Die vorliegende Untersuchung rundet das Bild ab, das man auf Grund älterer Arbeiten, den systematischen Untersuchungen von W. BILTZ über Phosphide und den Untersuchungen von H. STÖHR und W. KLEMM über germaniumhaltige Systeme über das Verhalten des Siliciums und Germaniums zu den Elementen der IV. und V. Gruppe erhält. Tabelle 3 (S. 218) zeigt zunächst das Verhalten der beiden Elemente zu den Elementen der Vb-Gruppe. Aus der Tabelle lassen sich in Erweiterung der Ausführungen von H. STÖHR und W. KLEMM folgende Sätze ableiten, die zunächst für die Elemente der IV. und V. Gruppe gelten, wahrscheinlich aber auch darüber hinaus zutreffen:

1. Nichtmetalle bilden miteinander stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen auch dann, wenn der elektrochemische Gegensatz verhältnismäßig klein ist.

2. Die Halbmetalle haben wenig Neigung, miteinander Verbindungen zu bilden.

3. Wird das Halbmetall, das sich mit ein und demselben anderen Halbmetall (z. B. Si) verbindet, zunehmend metallischer, so zeigt sich folgendes:

a) Zunächst kommt man von stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen mit normalen Wertigkeiten zu solchen Verbindungen, die zwar noch stöchiometrisch zusammengesetzt sind, aber nicht mehr die normalen Wertigkeiten zeigen.

b) Bei weiterer Zunahme des metallischen Charakters werden die Verbindungen metallisch, die Schmelzpunkte werden niedriger und es zeigen sich große Phasenbreiten.

c) Wird der metallische Charakter des einen Verbindungspartners noch größer, so hört die Verbindungsfähigkeit auf und es bilden sich eutektische Systeme.

d) Bei weiterem Fortschreiten ergeben sich zwei Möglichkeiten:

α) Es tritt Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand auf oder β) es bilden sich intermetallische Verbindungen. Im Falle β) haben diese intermetallischen Verbindungen zunächst große Phasenbreiten; erst bei noch größerem Gegensatz werden die Phasenbreiten wieder schmal, weil sich salzartige Verbindungen bilden.

Zum Beleg dieser Regeln betrachten wir das Verhalten des Siliciums und Germaniums zu den Elementen der V. Gruppe.

Mit Stickstoff bilden beide Verbindungen mit der normalen Wertigkeit.

Tabelle 3

Verhalten von Silicium und Germanium zu den Elementen der V. Gruppe

	Si	Ge
N	Si_3N_4	Ge_3N_4 ²⁾
P	SiP ¹⁾	GeP ³⁾
As	SiAs_2 , SiAs	GeAs_2 , GeAs ⁴⁾
Sb	Eutektisches System	Eutektisches System ^{4, 5)}
Bi	Nicht mischbar im flüssigen Zustande	Eutektisches System ^{4, 5)}

Mit Phosphor bilden sich ebenfalls stöchiometrische Verbindungen, die aber nicht mehr den normalen Wertigkeiten entsprechen. SiP ist noch nichtmetallisch, hellgelbbraun, der Schmelzpunkt liegt sicher über 1100° , der P-Dampfdruck erreicht erst bei 1140° eine Atmosphäre. Das schon etwas stärker metallische Germanium bildet ein schwarz gefärbtes, also schon metallisches Phosphid. Der Druck erreicht hier eine Atmosphäre bei etwa 600° . Die Verbindung ist also wesentlich weniger beständig.

Bei den Verbindungen des Si und Ge mit Arsen treten zu den Verbindungen des Typus AB noch Verbindungen des Typus AB_2 ; die Tendenz zur Bildung einer bestimmten Wertigkeitsstufe wird hier also schon weniger ausgeprägt. Bei den Siliciumverbindungen liegt der Schmelzpunkt von SiAs noch über 1000° . Die Phasenbreiten der beiden Verbindungen sind hier gering. Das Aussehen des SiAs ist im Gegensatz zu SiP schon deutlich metallisch. Beim Germanium schmelzen beide Verbindungen sehr viel niedriger (unter 750°); außerdem treten hier große Phasenbreiten auf, das As nimmt große Mengen Ge in fester Lösung auf.

Gehen wir jetzt zu den Verbindungen des Si und Ge zu dem schon deutlich metallischen Antimon über, so finden sich überhaupt keine Verbindungen mehr, sondern Nichtmischbarkeit im festen, Mischbarkeit im flüssigen Zustand.

Vgl., soweit nicht besonders vermerkt, die Zusammenstellung bei H. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936.

¹⁾ W. BILTZ u. Mitarbeiter, Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss. phys.-math. Kl. 1938 X.

²⁾ Über die Kristallstruktur von Ge_3N_4 vgl. R. JUZA u. H. HAHN, Naturwiss. 27 (1939), 32.

³⁾ M. ZUMBUSCH, M. HEIMBRECHT und W. BILTZ, Z. anorg. allgem. Chem. 242 (1939), 237.

⁴⁾ H. STÖHR u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 244 (1940), 205.

⁵⁾ K. RUTTEWIT u. G. MASING, Z. Metallkunde 32 (1940), 52.

Von Wismut schließlich ist Si schon so verschieden, daß es bereits im flüssigen Zustand nicht mischbar ist. Zwischen Ge und Bi dagegen ist der Unterschied noch nicht so groß, so daß hier noch ein eutektisches System vorliegt.

Vergleicht man mit diesen Systemen das Verhalten von Si und Ge zu den Elementen der IV. Gruppe (Tabelle 4), so ist das Verhalten zu den schwersten Elementen (Zinn und Blei) vollkommen das gleiche. Ein Unterschied findet sich nur gegenüber den leichten Elementen. Wohl gibt es eine Verbindung SiC. Dagegen ist es bisher noch nicht gelungen, ein GeC herzustellen. Zwischen Silicium und Germanium bildet sich keine Verbindung; es ist vielmehr im festen Zustand völlige Mischbarkeit vorhanden.

Tabelle 4
Verhalten von Silicium und Germanium zu den Elementen
der IV. Gruppe

	Si	Ge
C	SiC	Keine Verbindung ¹⁾
Si	—	Fest völlig mischbar ²⁾
Ge	Fest völlig mischbar ²⁾	—
Sn	Eutektisches System	Eutektisches System ²⁾
Pb	Nicht mischbar im flüssigen Zustande	Eutektisches System

Der wesentliche Unterschied gegenüber dem Verhalten zu den Elementen der V. Gruppe besteht demnach darin, daß die Tendenz zur Verbindungsbildung sehr viel geringer ist. Der Grund liegt offensichtlich darin, daß der Atombau aller dieser Elemente analog ist, während zwischen Si und Ge und den Elementen der V. Gruppe in der Zahl der Außenelektronen eine Verschiedenheit vorhanden ist.

Es ist interessant, sich die Frage vorzulegen, wie sich Silicium und Germanium zu den Elementen der II. und III. bzw. VI. Gruppe verhalten. Das Verhalten zur VI. Gruppe ist zwar noch nicht vollständig erforscht; alle bisher bekannten Tatsachen sprechen jedoch dafür, daß sich hier durchweg stöchiometrische Verbindungen mit

¹⁾ L. M. DENNIS, K. M. TRESSLER u. F. E. HANCE, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 2047.

²⁾ H. STÖHR u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 305.

den normalen Wertigkeiten bilden. Zu prüfen ist eigentlich nur noch, welche von den stöchiometrisch möglichen Verbindungen instabil sind. Hier ist eben der Unterschied im Atombau zwischen den Elementen der IV. und denen der VI. Gruppe sehr groß. Außerdem sind wir vollständig im Gebiet der Nichtmetalle, und es gelten die für Nichtmetalle charakteristischen Regeln.

Viel interessanter ist die Frage, wie sich Silicium und Germanium zu den Elementen der II. und III. Gruppe verhalten. Das Material ist hier noch sehr lückenhaft. Eine zusammenfassende Besprechung kann daher unterbleiben, bis weitere systematische Untersuchungen vorliegen, die in Vorbereitung sind.

Zusammenfassung

1. Im System Si/As werden durch thermische Analyse und röntgenographische Untersuchungen die Verbindungen SiAs_2 und SiAs nachgewiesen. SiAs_2 zersetzt sich bei 944°C . SiAs schmilzt kongruent bei 1083°C .

2. Die Phasenbreiten der Verbindungen sind gering; Si und As lösen sich ineinander nur wenig.

3. Volumchemisch bilden sich die beiden Verbindungen unter geringer Dilatation.

4. Das Verhalten von Si und Ge zu den Elementen der IV. und V. Gruppe wird zusammenfassend besprochen.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1941.

Über Reaktionen fester Stoffe: 124. Mitteilung¹⁾

Der Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern

Mitgeteilt von GUSTAV F. HÜTTIG

nach Versuchen von CHRISTIAN BITTNER, ROLF FEHSE,
HUGO HANNAWALD, WILHELM HEINZ, WALTER HENNIG,
ERICH HERRMANN, OTTO HNEVKOVSKY und JOSEF PECHER

Mit 10 Abbildungen im Text

Die Veränderungen, welche ein Kupferpulver durch Vorerhitzen auf verschieden hohe Temperaturen in einem sauerstofffreien Gas erfährt, war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, so von SAUERWALD²⁾ und Mitarbeitern³⁾ TRZEBIATOWSKI⁴⁾ ISHIKAWA⁵⁾ HERZRÜCKEN und GOLUBENKO⁶⁾ und GOETZEL⁷⁾; es sei ferner auf die

¹⁾ 123. Mittlg.: G. F. HÜTTIG u. E. HERRMANN, Ber. dtsch. keram. Ges. **21** (1940), 429.

²⁾ F. SAUERWALD, Z. anorg. allg. Chem. **122** (1922), 277; Chem. Zbl. **1922**, III, 861; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29** (1923), 79; Chem. Zbl. **1923**, III, 607; Z. Metallkunde **16** (1924), 41; Chem. Zbl. **1924**, I, 2303.

³⁾ F. SAUERWALD u. E. JAENICHEN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **30** (1924), 175; Chem. Zbl. **1924**, II, 237; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **31** (1925), 18; Chem. Zbl. **1925**, I, 1474; F. SAUERWALD u. J. HUNCZEK, Z. Metallkunde **21** (1928), 22; Chem. Zbl. **1929**, I, 1146; F. SAUERWALD u. S. KUBIK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38** (1932), 33; Chem. Zbl. **1932**, I, 1427; F. SAUERWALD u. L. HOLUB, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933), 750; Chem. Zbl. **1933**, II, 3084.

⁴⁾ W. TRZEBIATOWSKI, Z. physik. Chem. B **24** (1934), 75; Chem. Zbl. **1934**, I, 2878; Z. Physik. Chem. B **24** (1934), 87; Chem. Zbl. **1934**, I, 2898; Z. Physik. Chem. A **169** (1934), 91; Chem. Zbl. **1935**, I, 851; Naturwiss. **26** (1938), 462.

⁵⁾ T. ISHIKAWA, Nippon Kinzoku Gakkei-Si **1** (1937), 226.

⁶⁾ S. HERZRÜCKEN u. S. GOLUBENKO, J. techn. Physik **8**, 1219; Chem. Zbl. **1941**, I, 746.

⁷⁾ C. GOETZEL, Metals and Alloys **12** (1940), 30, 154; Chem. Zbl. **1941**, I, 1350.

von COHEN und Mitarbeitern¹⁾ und von HEDVALL und Mitarbeitern²⁾ beobachtete Strukturumwandlung des Kupfers bei 70° C hingewiesen. Die gemeinsame Betrachtung dieser und unserer nachfolgend mitgeteilter Ergebnisse soll einer späteren zusammenfassenden Darstellung vorbehalten bleiben.

1. Das Ausgangsmaterial

Das Ausgangsmaterial war ein elektrolytisch hergestelltes Kupferpulver, für dessen Überlassung wir der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft m. b. H. Frankfurt a. M., zu großem Dank verpflichtet sind. Die chemische Analyse ergab einen Kupfer-

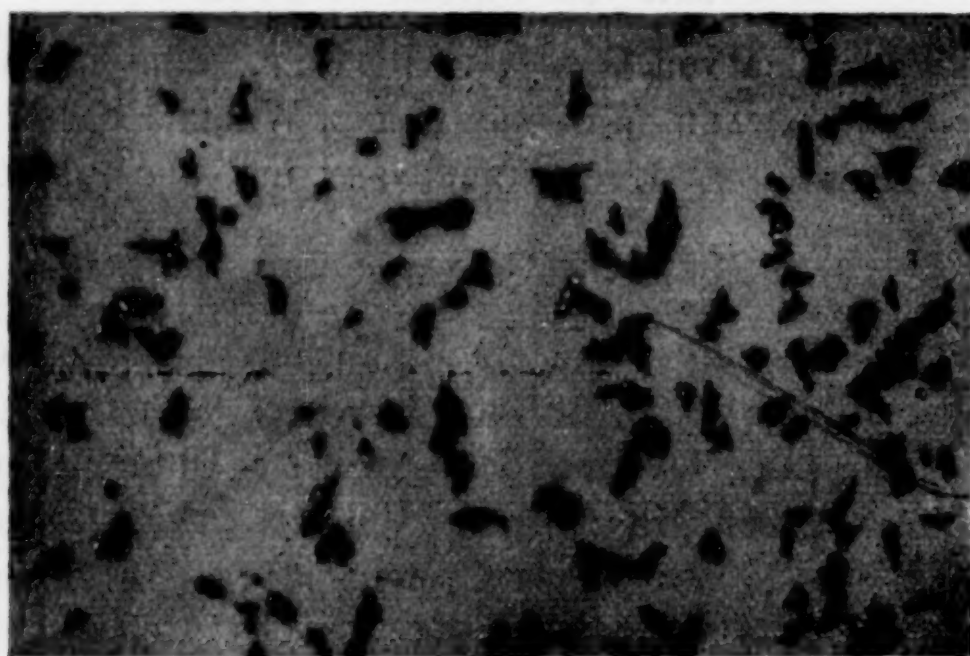


Abb. 1. Kupferpulver FFL, nach mehrmonatigem Lagern; Vergr. 200 \times . Platte: Agfa Chromo-Isolar; die sich dunkel abbildenden Teilchen haben eine dunkelrote Farbe

gehalt von 99,6%, die Siebanalyse ergab für das Intervall 6400 bis 10000 Maschen/cm²: 0—0,75%, 10000—16000 Maschen/cm²: 0,5 bis 1,75%, feiner als 16000 Maschen: 98—99%. Das von W. HENNIG in dem Universalmikroskop MeF der Firma C. Reichert, Wien, im kombinierten Licht (Dunkelfeld mit aufgehelltem Grund) bei 200facher Vergrößerung aufgenommene photographische Bild ist in der Abb. 1 wiedergegeben. Die einzelnen Partikelchen bestehen aus traubenartigen Gebilden, welche vorwiegend in einer Längsrichtung zusammengelagert sind, so daß beispielsweise die Länge eines Partikels 20 μ , die größte Breite 5 μ beträgt.

¹⁾ E. COHEN, A. MOESVELD u. W. HELDERMANN, Z. physik. Chem. 85 (1913), 419; 87 (1914), 409, 419, 426, 431; 89 (1915), 638.

²⁾ J. A. HEDVALL, R. HEDIN u. E. ANDERSSON, Z. anorg allg. Chem. 212 (1933), 84.

Ein für die Untersuchung unwillkommener Umstand war dadurch gegeben, daß dieses Ausgangsmaterial bereits bei mehrmonatigem Lagern bei Zimmertemperatur deutliche Änderungen gewisser Eigenschaften aufwies. So zeigte das frisch eingetroffene Ausgangspräparat Röntgenogramme ohne jeden LAUE-Effekt; dieser konnte erst bei Präparaten nach einer 2 stündigen Vorerhitzung im reinen Wasserstoffstrom oberhalb 300° festgestellt werden; das mikroskopische Bild war auch im polarisierten Licht völlig einheitlich. Nach dreimonatigem Lagern des Ausgangspräparates in gut verschlossenen Gefäßen zeigte etwa ein Fünftel der vorhandenen Partikelchen im mikroskopischen Bild eine Farbvertiefung gegen Dunkelrot; auch einige andere Eigenschaften zeigten deutlich faßbare Veränderungen, insbesondere gab aber jetzt das auch noch gar nicht vorerhitzte Präparat merkliche LAUE-Effekte bei ansonsten völlig unverändertem Röntgenbild. Wenn man auch die Mehrzahl der beobachteten Veränderungen auf einen Oberflächeneinfluß der Atmosphäre zurückführen kann, so zeigt der bei dem Lagern auftretende LAUE-Effekt dann doch auch eine Kristallitenvergrößerung bei unveränderten chemischen Beschaffenheiten an. Für die im nachfolgenden beschriebenen Versuche wurden nur Proben des stets gleichen nicht gelagerten Ausgangsmaterials verwendet. Um die Untersuchung ein und desselben Präparates auch nach verschiedenen Methoden gleichzeitig vornehmen zu können und um zwischen der Herstellung und anschließenden Untersuchung der verschiedenen Präparate möglichst wenig Zeit verstreichen zu lassen, haben sich die an der Spitze der vorliegenden Mitteilung aufgezählten Kameraden zu einer Arbeitsgemeinschaft zusammengeschlossen. Zwischen der Herstellung eines jeden Präparates und dem Beginn seiner Untersuchung nach den verschiedensten Methoden lag stets genau 1 Stunde.

Im Verlaufe einer allmählich gesteigerten auf dem Mikroheiztisch nach KOFLER vorgenommenen Erhitzung an der Luft wurde folgendes beobachtet: die erste Veränderung wurde bei 220° festgestellt, bei welcher Temperatur alle Teilchen dunkelrot wurden. Bei weiterer Erhitzung nahmen die ursprünglich dunkelroten Teilchen bei 235° eine blaugüne Färbung an, bei 243° ist ein deutliches Aufblähen aller Partikeln zu beobachten, bei 257° war wiederum Farbgleichheit festzustellen (blaugrün). Bei weiterem Erhitzen trat eine Farbaufhellung ein, bis bei 280° alle Teilchen eine mattgelbe Farbe zeigten, die bei 290° ins rötliche übergeht, um dann in dem Temperaturintervall $300-340^{\circ}$ stufenweise in ein sattes Blau

hinüberzuwechseln. Bei einer Temperatur von 340° , bei welcher alle Teilchen eine gleichmäßig satt-blaue Farbe zeigen, mußten die Beobachtungen abgebrochen werden, weil der Heiztisch für höhere Temperaturen nicht eingerichtet ist. Eine Formveränderung der einzelnen Teilchen wurde, abgesehen von dem Aufblähen bei 243° , während der ganzen Erhitzung nicht beobachtet.

Die vorangehend beschriebenen Untersuchungen wurden von W. HENNIG, Prag in dem Innsbrucker Pharmakognostischen Institut des Herrn Professor KOFLER ausgeführt, für dessen liebenswürdiges Entgegenkommen und Unterstützung auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

2. Die Herstellung der vorerhitzten Präparate

JOSEF PECHER

Die Vorerhitzung des Kupferpulvers im Wasserstoffstrom und die weitgehende Reinigung des zugeführten Wasserstoffes erfolgte in der gleichen Weise wie sie bei GRUBE und SCHLECHT¹⁾ (S. 369, Abb. 2) beschrieben ist. Um alle Untersuchungsmethoden zu befriedigen, mußten jedesmal gleichzeitig 60 g eines jeden Präparates hergestellt werden; das erfordert die Verwendung eines Schiffchens von den Abmessungen $11 \cdot 3 \cdot 2$ cm und ein entsprechend breites Pythagoras-Rohr; unter diesen Umständen muß die Prüfung auf die Homogenität des Temperaturfeldes besonders gewissenhaft erfolgen.

Der gesamte für sämtliche Versuche ausreichende Vorrat an Ausgangsmaterial wurde vor seiner Verwendung gut durchgemischt. Hierauf wurde das mit der Probe beschickte Porzellanschiffchen mittels eines Nickeldrahtes in denjenigen Teil des Pythagorasrohres geschoben, der aus dem Ofen herausragte und von dem Wasserstoffstrom zuerst passiert wird; der Nickeldraht wurde durch einen schmalen, verschließbaren Ansatz durch die aufgekittete Kappe in den Ofen eingeführt. Hierauf wurde der Wasserstoffstrom eingeschaltet und der Ofen angeheizt. Sobald sich der Ofen auf der gewünschten konstanten Temperatur (= Vorerhitzungstemperatur = t_1) befand, wurde das Schiffchen mittels des Nickeldrahtes genau in die Mitte des Ofens eingeschoben und 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Hierauf wurde das Schiffchen in das kalte Rohrende verschoben, wo es während weiterer 10 Minuten, welche zum voll-

¹⁾ G. GRUBE u. H. SCHLECHT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938), 367.

ständigen Auskühlen ausreichen, verblieb. Die einzelnen Präparate unterschieden sich untereinander durch die Vorerhitzungstemperatur t_1 . Das Präparat mit der Bezeichnung $t_1 = 20^\circ$ ist das nicht vorerhitzte Ausgangsmaterial.

3. Die mikroskopischen Untersuchungen

WALTER HENNIG

Die Untersuchungen erfolgten bei Zimmertemperatur in der gleichen Weise wie dies bei den Erläuterungen zu Abb. 1 (Abschnitt 1) angegeben ist. Außer dem Ausgangsprodukt wurden die bei $t_1 = 100^\circ$, 200° , 400° , 500° und 700° vorerhitzten Präparate beobachtet. Die bei $t_1 = 100^\circ$, 200° und 400° vorerhitzten Präparate zeigen das gleiche mikroskopische Bild wie das Ausgangspräparat. Die bei $t_1 = 350^\circ$ merklich werdenden Adhäsionskräfte bewirken bei $t_1 = 500^\circ$ bereits ein Zusammenbacken. Infolgedessen wurde für die mikroskopische Beobachtung von der Oberfläche dieses losen Sinterkörpers ein kleiner Anteil herauspräpariert. Das Bild ist dann das gleiche wie bei den auf tiefere Temperaturen vorerhitzten Körpern, nur daß hier durch Beobachtungen im polarisierten Licht festgestellt werden kann, daß bei dieser Vorerhitzungstemperatur ein Teil der bis dahin matten Partikeln das Licht spiegelnd reflektiert. Auch scheinen die spiegelnden Stellen größeren zusammenhängenden Oberflächen anzugehören, als dies bei den matten Oberflächen der Fall ist. Auffallend ist es, daß bei mehrmonatigem Lagern die Oberfläche wieder das Aussehen des Ausgangspräparates annimmt. Das bei $t_1 = 700^\circ$ hergestellte Präparat ist bereits so stark zusammengebacken, daß die Anfertigung vergleichbarer mikroskopischer Bilder nicht mehr möglich ist.

4. Die röntgenspektroskopischen Untersuchungen

OTTO HNEVKOVSKY

Das Ausgangsprodukt und sämtliche von uns untersuchten, im Wasserstoffstrom vorerhitzten Präparate zeigten im Röntgenogramm ausschließlich die bekannten Interferenzlinien des Kupfers mit großer Schärfe und ohne Schwärzung des Untergrundes. Das von uns übernommene Material und die kurz nachher bei $t_1 = 200$ und 300° hergestellten Präparate zeigten im Röntgenbild keinen LAUE-Effekt, wohingegen das bei $t_1 = 500^\circ$ dargestellte Präparat einen solchen Effekt im geringen Ausmaße ergab. Nach etwa dreimonatigem Lagern des Ausgangspräparates in gut verschlossenen Gefäßen

wurde an diesem Präparat (vgl. Abschnitt 1) und ebenso an den daraus durch Vorerhitzung im Wasserstoffstrom hergestellten Präparaten ein deutlicher LAUE-Effekt bei sonst unverändertem Röntgenbild beobachtet.

5. Die im Vakuumpyknometer bestimmten Dichten

JOSEF PECHER

Die Versuchsanordnung war grundsätzlich die gleiche, wie sie bei W. BILTZ¹⁾ beschrieben ist. Als Pyknometerflüssigkeit wurde eine Petroleumfraktion von der Dichte $D = 0,8174$ verwendet. Als Pyknometergefäß diente ein niedriges Gefäß mit breitem Boden von so kleinem Volumen, daß es von der Einwaage (etwa 2,5 g) zum größten Teil angefüllt war. — Die Dichtebestimmungen wurden bei $25,00^\circ$ ausgeführt; mittels eines BECKMANN-Thermometers wurde festgestellt, daß sich die Temperatur bei den einzelnen Messungen um höchstens $0,005^\circ$ unterscheidet.

Die Ergebnisse sind in der Abb. 2, Feld a, bildlich dargestellt. In der Abb. 2 ist allen Feldern die Abszisse gemeinsam, auf welcher die Temperatur der Vorerhitzung ($= t_1$) aufgetragen ist. Auf der zum Felde a) gehörenden Ordinate sind die aus den experimentell bestimmten Dichten erreichten Atom-Volumina ($= \text{Atv.}$) aufgetragen, d. h. die Anzahl cm^3 , welche 63,57 g Kupfer einnehmen.

6. Das Schüttvolumen und das Volumen der Preßkörper

JOSEF PECHER

Die Schüttvolumina der pulverförmigen Präparate wurden bestimmt, indem das Pulver in ein geeichtes Glasrohr (Inhalt etwa $4,5 \text{ cm}^3$, lichter Durchmesser etwa 1 cm, Eichungsmarke auf dem oberen verjüngten Teil) in einer solchen Menge eingeführt wurde, daß das Pulver auch nach längerem Klopfen das Gefäß genau bis zur Marke erfüllte, worauf das Gewicht des Kupfers durch Wägung des gefüllten und des leeren Gefäßes ermittelt wurde. In dem Felde b der Abb. 2 ist auf der Ordinate das Schüttvolumen ($= \text{Schv}$) aufgetragen, das ist die Anzahl cm^3 , welche 63,57 g Kupferpulver in der obigen Anordnung einnehmen würden. Auf die so ermittelten Werte bezieht sich die mit $p = 0$ bezeichnete Kurve.

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 260, Abb. 1; vgl. auch W. BILTZ u. E. BIRK, Z. anorg. allg. Chem. **134** (1924), 130.

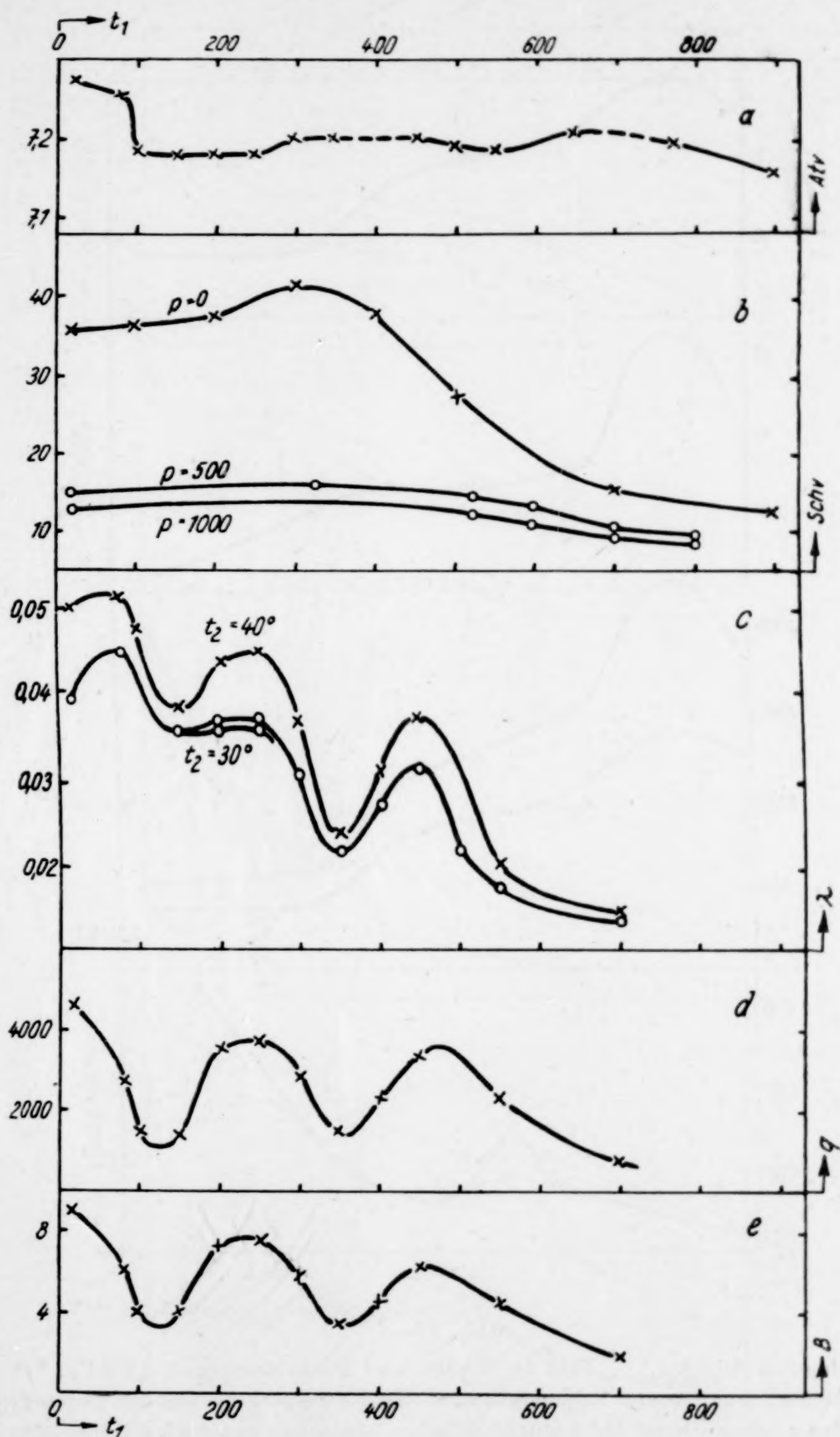


Abb. 2a—e. Abszisse: Temperatur der Vorerhitzung = t_1
 Ordinate: Feld a: Atomvolumen, berechnet aus den im Vakuumpyknometer

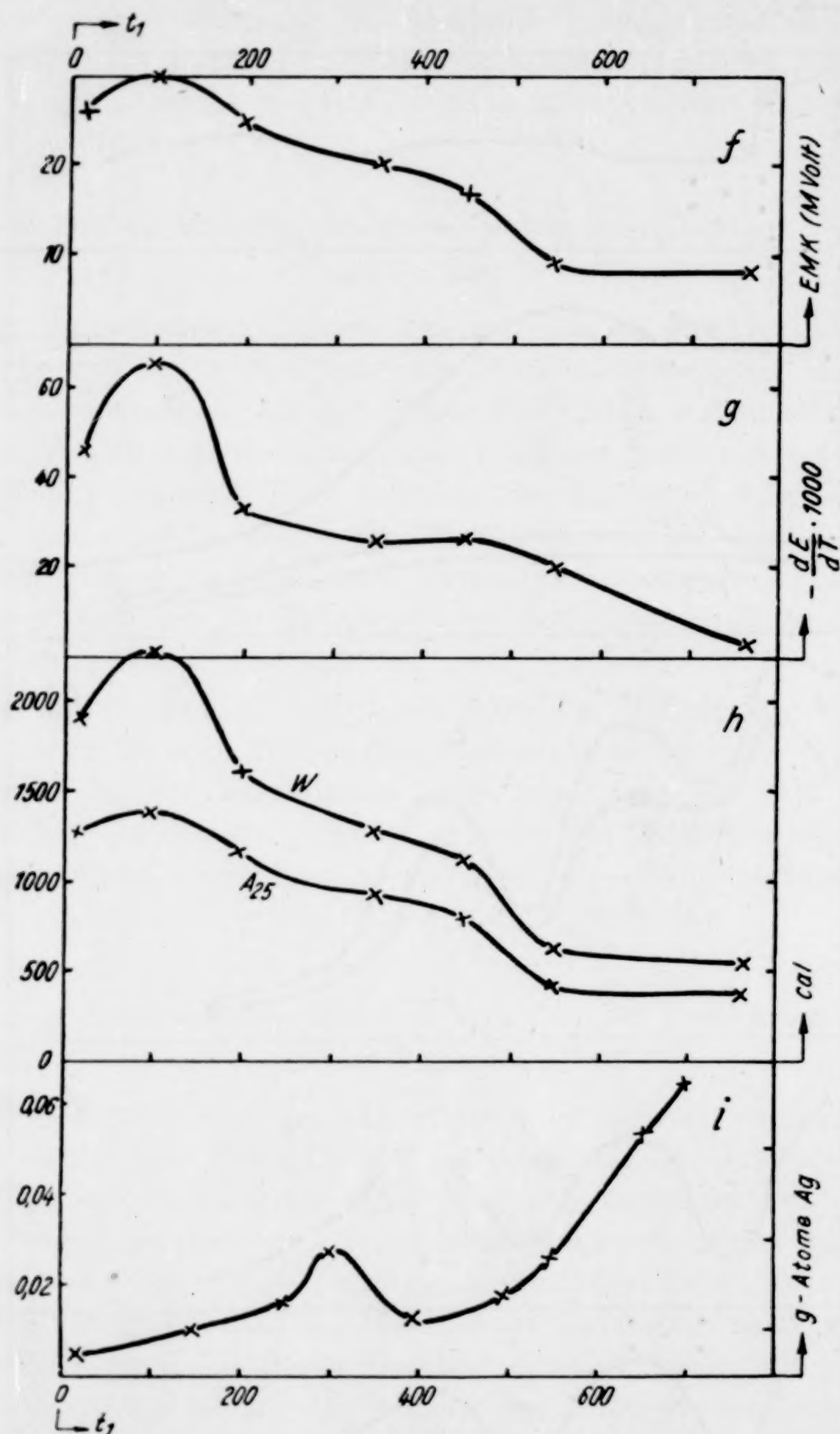


Abb. 2f—i.

bestimmten Dichten. — Feld *b*: Schütt- und Preßvolumina. — Feld *c*: Lösbarkeiten in verdünnter Salpetersäure. — Feld *d* und *e*: die aus den Daten des Feldes *c* entsprechend der ARRHENIUS'schen Gleichung ermittelten Temperatur-Inkrementen q bzw. Integrationskonstanten B . — Feld *f*: Elektromotorische Kräfte gegenüber dem auf 900° vorerhitzten Kupfer. — Feld *g*: Abhängigkeit der gleichen

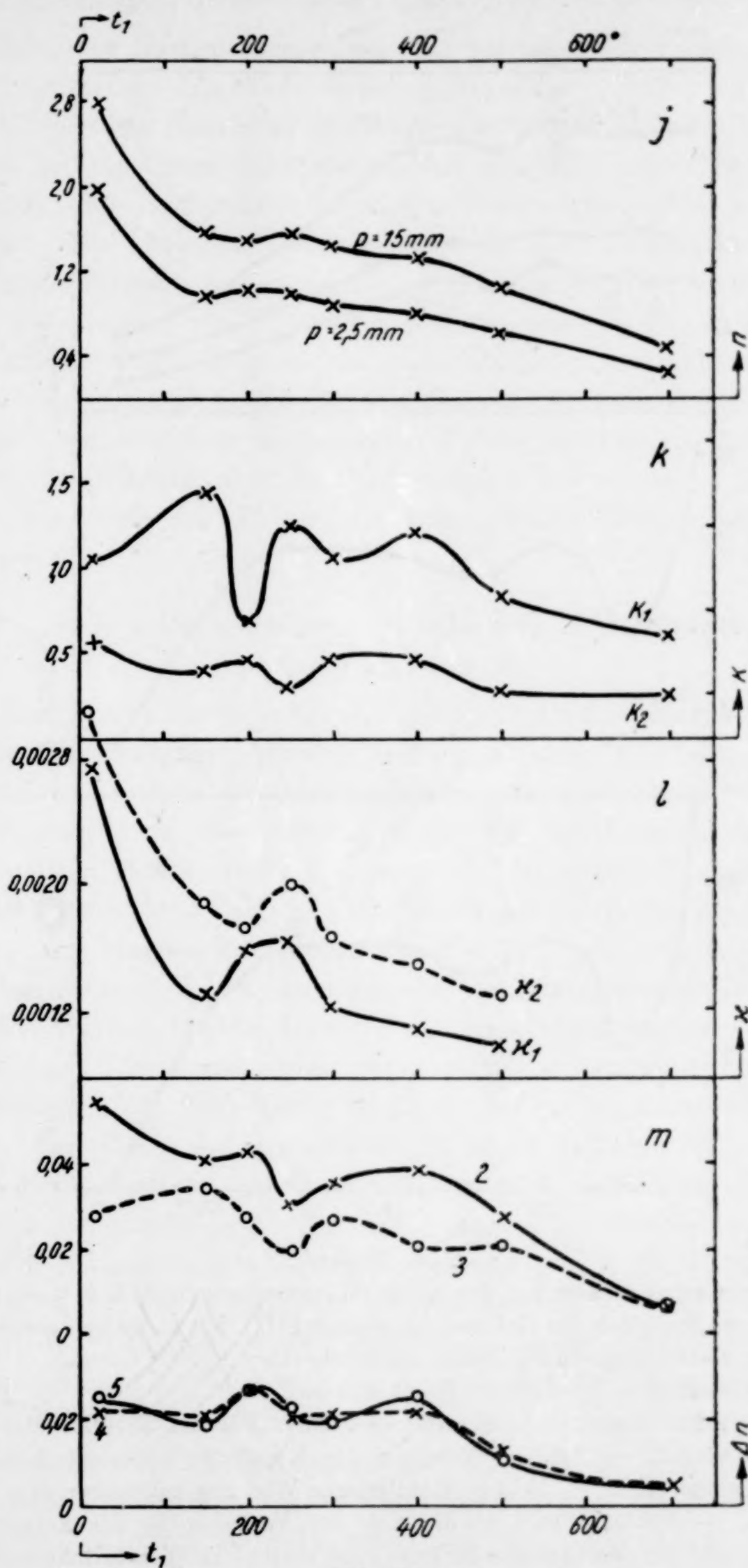


Abb. 2j—m.

menge analytisch bestimmt. Die an den verschiedenen vorerhitzten Präparaten erhaltenen Ergebnisse sind in dem Feld *c* der Abb. 2 dargestellt, in dem auf der Ordinate die Anzahl Grammatome des in Lösung gegangenen Kupfers ($= \lambda$) bezogen auf eine Einwaage ($= Ew$) von 1 g-Atom Kupfer ($= 63,57$ g) eingetragen ist. Wenn man die oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln einhält, so ist die Reproduzierbarkeit sehr gut. Jeder in der Abbildung eingetragene Punkt stellt den Mittelwert aus zwei nur wenig voneinander abweichenden Einzelbestimmungen dar. Bei dem reinen Kupfer wurde ein Zusammenbacken des Pulvers während des Löslichkeitsversuches nicht beobachtet. In dem Felde *c* der Abb. 2 bezieht sich die obere Kurve auf die bei der Temperatur $t_2 = 40^\circ$ und die untere Kurve auf die bei der Temperatur $t_2 = 30^\circ$ ausgeführten Löslichkeitsversuche. Die in dem Bereiche $t_1 = 200-250^\circ$ gezeichnete Verzweigung der unteren Kurve ist so entstanden, daß hier sowohl die Versuche, welche von dem frisch eingetroffenen, als auch diejenigen, welche von dem mehrere Monate gelagerten Ausgangsmaterial ausgingen, in das Schaubild aufgenommen wurden (vgl. Abschnitt 1).

Die analytisch-chemische Bestimmung der im Filtrat des Löslichkeitsversuches enthaltenen Kupfermenge erfolgte so, daß das in ein Becherglas übergeführte Filtrat auf dem Sandbad auf ein kleines Volumen eingeeengt, sodann mit Ammoniak übersättigt und eine Minute zum Sieden erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen wurde abgespült, 30 ccm einer 50%igen Essigsäure zugesetzt und auf ein Volumen von etwa 100 ccm aufgefüllt. Nach Zusatz von 2–3 g Kaliumjodid verblieb das Becherglas eine halbe Stunde im Dunkeln. Hierauf wurden die Glaswandungen abgespült und das ausgeschiedene Jod mit einer $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert bzw. ein Überschuß mit einer $n/100$ -Jodlösung aus einer Mikrobürette zurücktitriert.

Die im Felde *c* der Abb. 2 gezeichneten Kurven bleiben in ihrem Verlauf qualitativ unverändert, wenn man auf der Ordinate an Stelle des Wertes λ den Ausdruck $A = RT_2 \ln (\lambda_1/\lambda_{20})$ aufträgt, wobei T_2 die Temperatur des Löslichkeitsversuches ($\lambda = 273 + t_2$) in absoluter Zählung, λ_1 den Wert für eines auf t_1 vorerhitzten Präparates und λ_{20} den Wert für λ des nicht vorerhitzten Präparates bedeutet. Setzt man für $R = 1,985$, so verteilen sich die für die verschiedenen vorerhitzten Präparate errechneten A -Werte für die Lösungsversuche bei $t_2 = 30$ auf das Gebiet innerhalb der Grenzen $A = +80$ bis -520 und für die Lösungsversuche bei $t_2 = 40$ innerhalb der Grenzen $A = -30$ bis -760 . Würden die Löslichkeitswerte einem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, so würden die A -Werte die Anzahl cal angeben, um welche sich 1 g

Atom des betrachteten Kupferpräparates in bezug auf den Gehalt an freier Energie von der gleichen Menge des nicht vorerhitzten Kupfers unterscheidet.

In den Feldern d und e sind auf der Ordinate Werte aufgetragen, welche sich aus den in dem Felde c gezeichneten Kurven errechnen lassen. In dem Feld d ist auf der Ordinatenachse aufgetragen der Wert

$$q = (\ln \lambda_{30} - \ln \lambda_{40}) : (1/1,985 \cdot 303 - 1/1,985 \cdot 313),$$

wobei λ_{30} die bei der Temperatur $t_2 = 30$ und λ_{40} die bei der Temperatur $t_2 = 40$ ermittelten Löslichkeitswerte ($= \lambda$) ein und desselben, also durch die gleiche Vorerhitzungstemperatur gekennzeichneten Präparates bedeuten. In dem Felde e ist auf der Ordinatenachse aufgetragen der Wert

$$B = \ln \lambda_{30} - q/1,985 \cdot 303.$$

Würden die Lösbarkeitswerte λ ein Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers sein, so würden unter bestimmten Voraussetzungen die q -Werte die Aktivierungswärme (cal) des Löslichkeitsvorganges und die B -Werte ein Maß für die in einem gegebenen Zeitpunkt an dem Lösungsvorgang beteiligten Atome sein.

Ohne nähere Kenntnis der Thermodynamik und Kinetik der Auflösungsvorgänge können die Werte A , q und B nur als charakteristische, aber in ihrer Bedeutung nicht näher definierte Rechenwerte Verwendung finden. Einige Hinweise zu einer Beurteilung der Deutung der experimentell ermittelten λ -Werte geben die folgenden Versuchsergebnisse:

In der gleichen Weise, wie vorangehend beschrieben, wurde mit dem nicht vorerhitzten Kupfer bei $t_2 = 30^\circ$ eine Anzahl von Löslichkeitsversuchen durchgeführt, wobei jedoch im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen die Lösungsdauer $= \tau_2$ variiert wurde. In der Abb. 3 sind die Werte für τ_2 (Minuten) auf der Abszisse und die nach dieser Zeit in Lösung gegangene Kupfermenge $= \lambda$ ebenso wie im Feld c der Abb. 2 auf der Ordinate aufgetragen.

Man sieht, daß sich die in Lösung gehende Kupfermenge nach kurzer Zeit auf einen konstanten Wert einstellt, der sich dann innerhalb der Beobachtungszeiten nicht mehr ändert.

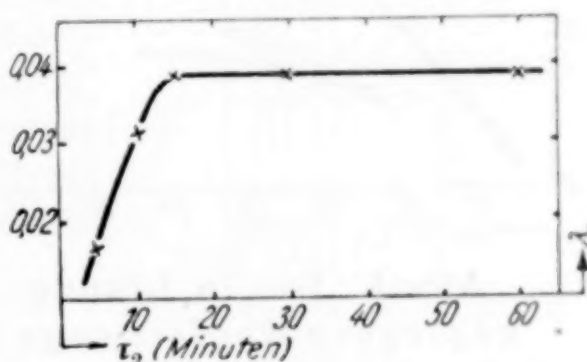


Abb. 3. Die in Lösung gegangene Kupfermenge λ (Ordinate) in Abhängigkeit von der Lösungsdauer τ_2 (Abszisse)

Es wurden ferner bei der Auflösungstemperatur $t_2 = 30^\circ$ und der Lösungsdauer $\tau_2 = 30$ Minuten in der gleichen Weise wie bisher einige Lösungswerte λ bestimmt, wobei die Größe der Einwaage Ew variiert wurde. In der Abb. 4 ist auf der Abszisse Ew in Gramm und auf der Ordinate, die bei dem betreffenden Versuch in Lösung gegangene Kupfermenge L in mg angegeben. Die obere Kurve bezieht sich auf die Versuche mit dem nicht vorerhitzten Präparat ($t_1 = 20^\circ$), die untere Kurve auf die Versuche mit dem auf $t_1 = 550^\circ$ vorerhitzten Präparat. Man sieht, daß bei der Lösungsdauer von 30 Minuten die in Lösung gegangene Menge mit der Größe der Einwaage ansteigt, daß aber etwa von einer Einwaage $Ew = 0,5$ g an, eine weitere Vergrößerung der Einwaage die beobachteten Löslichkeitswerte kaum mehr veränderten. Würde man bei dieser Versuchs-

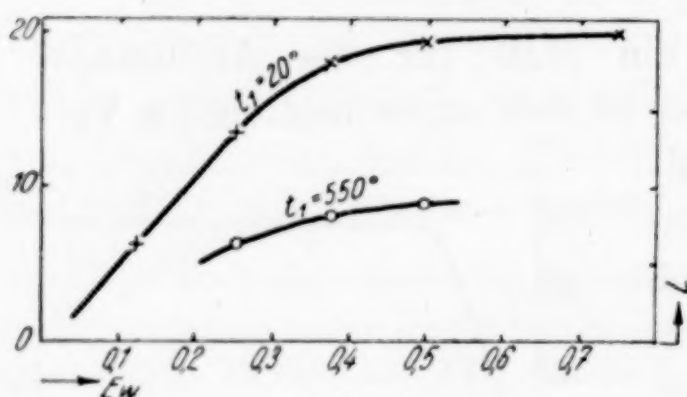


Abb. 4. Die in Lösung gegangene Kupfermenge L (Ordinate) in Abhängigkeit von der Größe der Einwaage Ew (Abszisse).

reihe die in Lösung gegangene Kupfermenge in der gleichen Weise, wie es früher bei konstanter Einwaage geschehen ist, durch die λ -Werte ausdrücken, so würden diese für das Präparat $t_1 = 20^\circ$ etwa bei $Ew = 0,25$ ein Maximum zeigen; für das Präparat $t_1 = 550^\circ$ würde das Maximum — insofern ein solches überhaupt vorhanden ist — bei noch niedrigeren Ew -Werten liegen.

Es wurden schließlich mit dem nicht vorerhitzten Präparat die Lösbarkeitswerte L bei drei verschiedenen Temperaturen (t_2) bestimmt. In der Abb. 5 sind die Werte $[1/(t_2 + 273)] \cdot 10^4$ auf der

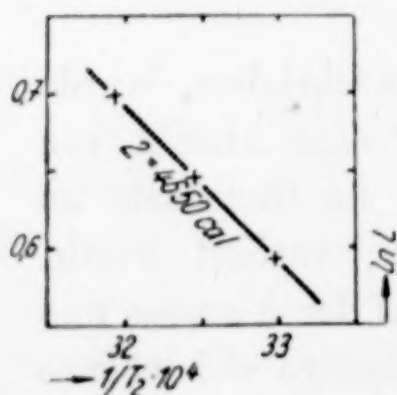


Abb. 5. Die Lösbarkeit in der Abhängigkeit von der Temperatur

Abszisse aufgetragen und die zugehörigen Werte $\ln L$ auf der Ordinate. Man sieht, daß die sich in einem solchen Koordinatensystem abbildenden Punkte auf eine Gerade zu liegen kommen. Die Abhängigkeit der von uns gemessenen Lösbarkeitswerte von der Lösungstemperatur läßt sich wenigstens formal durch die ARRHENIUS'sche Gleichung und damit selbstverständlich auch durch die CLAUSIUS CLAPEYRON'sche Gleichung wiedergeben. Der aus diesem Versuch errechnete q -Wert beträgt 4650 und ist in das Feld d der Abb. 2 eingetragen.

8. Die Messungen der elektromotorischen Kräfte

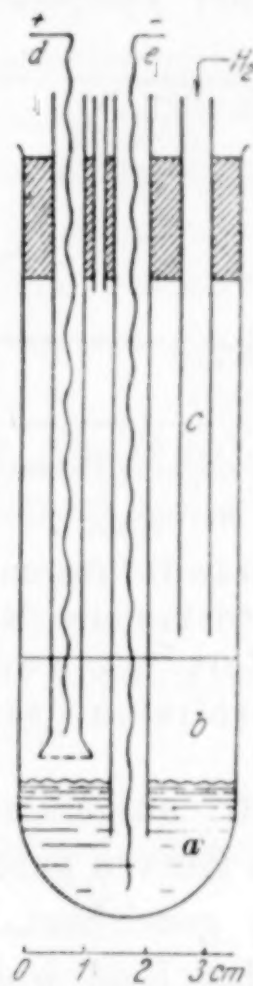
(Vorläufige Mitteilung von ERICH HERRMANN)

Die für diese Untersuchungen verwendete Anordnung ist schematisch in der Abb. 6 wiedergegeben.

Die beiden Kupferdrähte d und e wurden vor Beginn eines jeden Versuches sorgfältig gereinigt und mit Salpetersäure angebeizt; mit

Abb. 6. Anordnung zur Messung der elektromotorischen Kräfte:

a = das jeweils zu untersuchende Kupferpulver von der Vorerhitzungstemperatur t_1 ;
 b = Elektrolyt bestehend aus wäßriger Lösung von 0,1 Mol CuSO_4 und 1 Mol KCl pro Liter;
 c = Zuleitung von Wasserstoff;
 d = Kupferdraht als Vergleichselektrode. Das Rohr, durch welches dieser Draht geleitet ist, ist unten mit einer Glasfilterplatte abgeschlossen;
 e = Stromableitung, bestehend aus dem gleichen Kupferdraht wie e . Dort wo der Draht durch die Trennungsfläche zwischen a und b hindurchgeht, ist er mit Paraffin isoliert.



dem Kompensationsapparat wurde geprüft, ob der Potentialunterschied beider Drähte Null ist. Die gesamte Anordnung befand sich während der Versuche in dem Ultrathermostaten nach HÖPPLER; einige Versuchsreihen wurden bei $25,0^\circ$ andere bei $40,0^\circ$ ausgeführt. Während der gesamten Versuchsdauer wurde ein langsamer Wasserstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Die elektromotorischen Kräfte wurden mit einem Kompensationsapparat von HARTMANN und BRAUN gemessen. Die nachfolgenden Angaben der elektromotorischen Kräfte sind umgerechnet auf unser auf $t_1 = 900^\circ$ vorerhitztes Kupfer als Bezugselektrode.

Die so beobachteten elektromotorischen Kräfte (EMK) zeigen bei den auf niedrige Temperaturen vorerhitzten Präparaten etwa in den ersten 20 Stunden starke, schlecht reproduzierbare Veränderungen, um sich dann auf konstante und für das jeweilige Präparat charakteristische Werte einzustellen. Die an den höher vorerhitzten Präparaten beobachteten elektromotorischen Kräfte stellen sich

sofort zu Versuchsbeginn auf konstante Werte ein, welche sich im Verlaufe der weiteren Zeiten nur unwesentlich ändern. Die in der Abb. 7 dargestellten Beispiele veranschaulichen dieses Verhalten. Dasselbst ist auf der Abszisse die Zeit (Stunden), welche seit Versuchsbeginn verstrichen ist und auf der Ordinate die beobachtete elektromotorische Kraft (Milli-Volt) aufgetragen. Die Versuche wurden bei einer Temperatur $t_2 = 25,0^\circ$ ausgeführt. Die obere Kurve be-

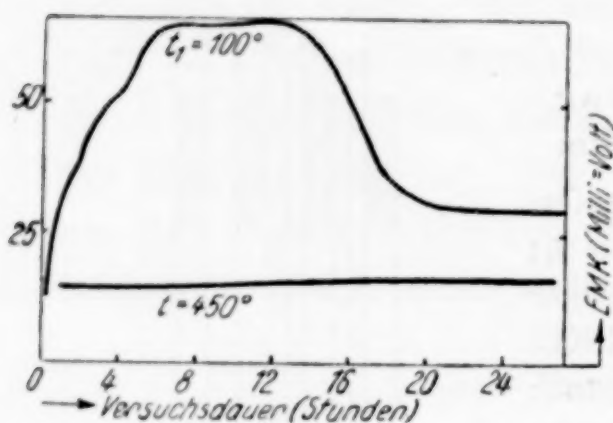


Abb. 7

Die Veränderungen der elektromotorischen Kraft mit der Zeit bei verschiedenen vorerhitzten Präparaten

zieht sich auf das bei $t_1 = 100^\circ$ und die untere Kurve auf das bei $t_1 = 450^\circ$ vorerhitzte Präparat.

In den Feldern *f*, *g* und *h* der Abb. 2 sind diejenigen EMK verwendet, welche nach der Einstellung auf die konstanten Werte beobachtet wurden. Auf der Abszisse ist überall die Temperatur der Vorerhitzung $= t_1$ aufgetragen. Auf der Ordinate des Feldes *f* ist die bei $t_2 = 25^\circ$ beobachtete EMK eingezeichnet. Die gleichen Versuche wurden auch bei

$t_2 = 40^\circ$ ausgeführt. Da jedoch bei dem gewählten Maßstab diese beiden Kurven ganz dicht beisammen liegen würden, ist nur die eine Kurve gezeichnet. Über die Lage der beiden Kurven zueinander gibt das Feld *g* Auskunft, woselbst auf der Ordinate die Werte $= 1000 dE/dT$ aufgetragen sind; es bedeutet E die elektromotorische Kraft und T die Temperatur, bei welcher beobachtet wurde. In dem Felde *h* ist als Kurve A_{25} auf der Ordinate der Wert $A_{25} = 2 \cdot 23,060 \cdot E_{25}$ und als Kurve W der Wert

$$W = 2 \cdot 23,060 \cdot \left(E_{25} - T \frac{dE}{dT} \right)$$

aufgetragen. Wenn das jeweils untersuchte Kupferpulver energetisch homogen wäre, so würde A_{25} den Betrag an freier Energie (cal) und W den Betrag an gesamter Energie (cal) bedeuten, den 1 Gramm-Atom des auf t_1 vorerhitzten Kupfers mehr besitzt als 1 Gramm-Atom des auf 900° vorerhitzten Pulvers. Selbstverständlich wirken sich die Beobachtungsfehler in der Kurve des Feldes *g* (und dementsprechend auch in der Kurve W des Feldes *h*) viel nachteiliger aus, als in der die direkten Beobachtungen wiedergebenden Kurve des Feldes *f* (und dementsprechend auch in der Kurve A_{25} des Feldes *h*).

9. Orientierungsversuche über die Reaktivität gegenüber einer Silbernitratlösung

ROLF FEHSE

1,000 g des jeweils zu untersuchenden Kupfers wurde in ein zylindrisches Glasgefäß eingewogen und in einen Thermostaten von $20,0 \pm 0,1^\circ$ gesenkt. Hierzu wurden 40 cm³ Wasser von Versuchstemperatur gebracht und die stets gleichlaufende automatische Rührung eingeschaltet. Nach 1 Minute wurden 20 cm³ einer n/10-Silbernitratlösung, die gleichfalls vorher auf die Versuchstemperatur gebracht wurde, zugesetzt und nach genau weiteren 10 Minuten wurden 25 cm³ einer n/10-Kaliumrhodanid-Lösung hinzugefügt. Nach weiteren 3 Minuten wurde die Rührung abgestellt und rasch filtriert. Im Filtrat wurde maßanalytisch der noch vorhandene Überschuß an Kaliumrhodanid festgestellt, woraus dann die Menge Silber bzw. Kupfer berechnet wurde, welche sich in der obigen Versuchsanordnung im Verlaufe von 10 Minuten entsprechend der Reaktion $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{++} + 2\text{Ag}$ umgesetzt hatte. In dem Felde *i* der Abb. 2 ist auf der Ordinate die Anzahl Gramm-Atome abgeschiedenen Silbers aufgetragen, bezogen auf eine Einwaage von 1 Gramm-Atom Kupfer.

10. Das Sorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf

CHRISTIAN BITTNER

Die für diese Untersuchungen verwendete Anordnung war ähnlich derjenigen, wie sie von R. GEISLER und W. SEDLATSCHKE¹⁾ ausgearbeitet und angewendet wurde. Einige von W. BREUER²⁾ angebrachte Abänderungen und ausgearbeitete Eichungsverfahren wurden übernommen. Das Adsorptionsgefäß, welches eine geringe Höhe, jedoch eine große Bodenfläche hatte, hatte etwa 30 cm³ Rauminhalt. Die Einwaage betrug in allen Fällen genau 10 g. Die Temperatur des Adsorptionsgefäßes wurde bei dem jeden Versuchen vorangehenden, in stets der gleichen Weise durchgeführten Evakuieren und bei dem Versuche selbst auf $20,0^\circ$ gehalten. Ebenso wurde darauf geachtet, daß die Zimmertemperatur konstant (23°) bleibt. Bei der Adsorption des Methanoldampfes durch das Kupfer stellte sich bei den niedrigen Gleichgewichtsdrücken (bis etwa $p = 30$ mm) der kon-

¹⁾ R. GEISLER u. W. SEDLATSCHKE im Rahmen der Mittlg. von G. F. HÜTTIG und Mitarbeitern, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 209, S. 260—263.

²⁾ W. BREUER, „Über die Rekristallisationserscheinungen an Korund“, Dissertation, Deutsche Technische Hochschule Prag 1941.

stante Druck nahezu momentan ein. Die Einstellung auf die höheren Drucke ist nach einigen Minuten beendet und erst nach einigen Stunden kann ein weiteres geringfügiges Absinken beobachtet werden. In allen Fällen wurde als Gleichgewichtsdruck derjenige Druck ausgesprochen, der sich nach 20 Minuten einstellte.

Auf diese Weise wurden für jedes untersuchte Präparat etwa 12 Adsorptionsgleichgewichte gemessen, deren Gleichgewichtsdrucke etwa in dem Intervall von $p = 0,5$ bis 79 mm lagen. Die Ergebnisse der so erhaltenen Adsorptionsisothermen sind in einer übersichtlichen interpolierten Form in der Tab. 1 aufgenommen. Die erste Kolonne gibt den Gleichgewichtsdruck ($= p$) an. Jede weitere Kolonne zeigt an, wieviel Millimole Methanol ($= n$) bei dem Gleichgewichtsdruck p von 1 Gramm-Atom Kupfer, welches auf die an der Spitze jeder Kolonne angegebenen Temperatur t_1 vorerhitzt wurde, adsorbiert wurden.

Tabelle 1

Die bei 20° bei dem Gleichgewichtsdruck p von 1 Gramm-Atom Kupfer mit der Vorerhitzung t_1 adsorbierte Anzahl Millimole Methanol

p (mm)	$t_1 = 20$	150	200	250	300	400	500	700
1	1,54	0,84	0,71	0,75	0,70	0,51	0,50	0,20
2	1,88	0,94	0,97	0,96	0,83	0,77	0,62	0,26
3	2,09	1,01	1,11	1,04	0,90	0,84	0,70	0,31
4	2,24	1,07	1,21	1,11	0,98	0,90	0,76	0,34
5	2,35	1,12	1,27	1,16	1,04	0,96	0,81	0,36
10	2,67	1,43	1,37	1,36	1,34	1,24	0,97	0,44
15	2,81	1,58	1,44	1,58	1,46	1,33	1,06	0,50
20	2,90	1,62	1,50	1,62	1,49	1,35	1,12	0,51
25	2,98	1,64	1,60	1,70	1,58	1,40	1,13	0,52
30	3,06	1,74	1,64	1,75	1,65	1,44	1,16	0,54
40	3,36	1,92	1,88	1,89	1,83	1,65	1,30	0,59
50	3,67	2,24	2,12	2,10	2,06	1,86	1,46	0,62
60	3,94	2,54	2,39	2,31	2,33	2,08	1,65	0,68
70	4,39	2,88	2,91	2,41	2,68	2,54	1,86	0,79
75	4,87	3,09	3,40	3,18	2,99	2,91	2,02	0,93

In dem Felde j der Abb. 2 ist auf der Ordinate die Anzahl adsorbierter Millimole Methanol ($= n$) eingetragen, wenn der Gleichgewichtsdruck $p = 2,5$ mm (untere Kurve), bzw. wenn $p = 15$ mm ist (obere Kurve). Diese Kurven geben also ein unmittelbares Bild über das Adsorptionsvermögen des Kupfers in Abhängigkeit von der Vorerhitzung.

In der Abb. 8 ist auf der Abszisse der Gleichgewichtsdruck p und auf der Ordinate der zugehörige Quotient p/n aufgetragen. Die

untere Kurve gibt in dieser Art der Abbildung die an dem nicht vorerhitzten Präparat ($t_1 = 20$) direkt experimentell ermittelten Werte, die obere Kurve zeigt den Verlauf dieser Werte für das bei $t_1 = 300^\circ$ vorerhitzte Präparat an. In einem solchen Diagramm liegen sämtliche etwa in dem Intervall $p = 0$ bis ungefähr 7 mm beobachteten Werte auf einer Geraden (= Gerade I) und ebenso liegen die in dem Intervall etwa $p = 7$ bis $p = 30$ mm beobachteten Werte gleichfalls auf einer Geraden (= Gerade II), welche sich an die erste Gerade in einem sehr stumpfen Winkel anschließt. Ein so gekennzeichnetes Verhalten wird auch bei allen übrigen Kupferpräparaten mit den verschiedenen Vorerhitzungsgraden beobachtet, und in der gleichen Weise verhielten sich fast immer all die vielen und verschiedenartigen Präparate, welche wir in den letzten 5 Jahren in dieser Weise untersucht haben. Alle von uns untersuchten Adsorptionsisothermen lassen sich also durch die LANGMUIR'sche Gleichung

$$\frac{p}{n} = \frac{p}{\alpha} + \frac{1}{\alpha} K$$

wiedergeben. Jedes Präparat ist also in bezug auf sein Adsorptionsvermögen durch bestimmte Werte für α und K gekennzeichnet. Je nachdem, ob diese Werte dem Verlauf der Geraden I oder demjenigen der Geraden II entsprechen, werden sie als α_1 und α_2 bzw. K_1 und K_2 unterschieden. Nach LANGMUIR soll α ein Maß für die Zahl der adsorbierenden Stellen und K ein solches für deren Qualität sein.

In dem Feld k der Abb. 2 sind die Werte für K_1 bzw. K_2 (Ordinate) in dem hier verwendeten Maßsystem in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur t_1 (Abszisse) aufgetragen. In der gleichen Weise sind in dem Felde l der Abb. 2 die Werte für α_1 bzw. α_2 aufgenommen.

In der Darstellung der Abb. 8 beginnt sich etwa oberhalb $p = 30$ mm die Gerade II nach unten zu krümmen. Die Einstelldauer und damit wohl auch die Kinetik des Vorganges fängt an sich zu ändern. Wir sind in dem Gebiete der Kapillar-

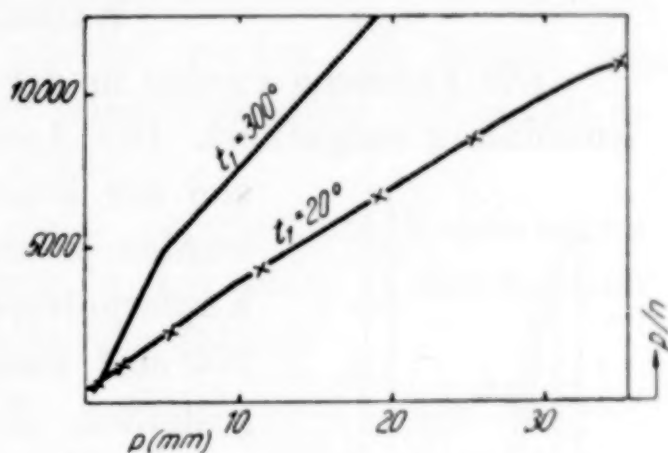


Abb. 8. Darstellung der Adsorptionsisothermen in dem LANGMUIR'schen Diagramm für das nicht vorerhitzte ($t_1 = 20^\circ$) und für das auf $t_1 = 300^\circ$ vorerhitzte Präparat

kondensation. In der gleichen Weise wie dies schon früher¹⁾ geschehen ist, sind aus den oberen Teilen der Adsorptionsisotherme die Volumina ausgerechnet, welche die Kapillaren innerhalb eines bestimmten Durchmesserintervalles haben. In den Feldern m der Abb. 2 sind auf der Ordinate die Anzahl Millimole Methanol ($= \Delta n$) aufgetragen, welche in den Räumen Platz haben, die von den Kapillaren mit dem Durchmesser $1,5-2,5 \cdot 10^{-7}$ cm (= Kurve 2), $2,5-3,5 \cdot 10^{-7}$ cm (= Kurve 3), $3,5-4,5 \cdot 10^{-7}$ cm (= Kurve 4) und $4,5-5,5 \cdot 10^{-7}$ cm (= Kurve 5) begrenzt werden.

11. Die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem Zerfall von Wasserstoffperoxyd

WILHELM HEINZ

Die Versuche wurden in der in Abb. 9 schematisch dargestellten Anordnung ausgeführt. Die Anordnung war in einem Thermostaten

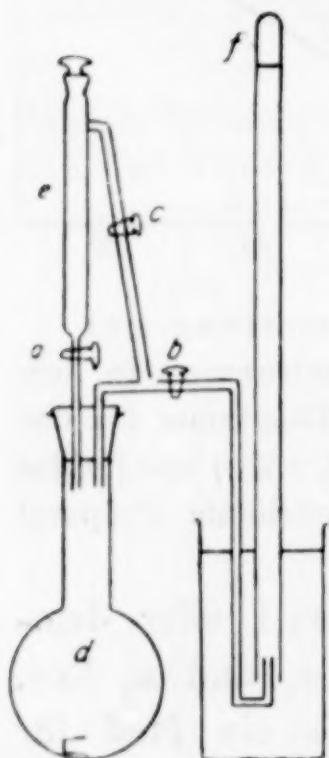


Abb. 9. Versuchsanordnung für die katalytischen Messungen

von der konstanten Temperatur t_2 eingebaut. Es wurden jedesmal 0,4000 g des zu untersuchenden Kupferpulvers aus einem Wägegläschen in den 300 cm^3 fassenden aus Jenaer Geräteglas hergestellten Zersetzungskolben eingebracht, und zwecks Vermeidung einer Rückwägung wurde auch das leere Wägegläschen mit eingeführt. Nun wurden 50 cm^3 Leitfähigkeitswasser zugesetzt und das Kupferpulver durch Umschwenken darin aufgeschlämmt. Nach 5 Minuten ließ man aus dem oben verschlossenen Gefäße, bei geschlossenem Hahn b und offenem Hahn c durch den Hahn a genau 5 cm^3 Perhydrol (MERCK) in den Kolben d einfließen. Der Gehalt des Perhydrols an Wasserstoffperoxyd wurde jedesmal vor seiner Verwendung durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt; er lag stets innerhalb der Grenzen 29,4 und 29,7% H_2O_2 . Sofort nach beendetem Zulauf des Perhydrols wurden die Hähne a und c geschlossen und der Hahn b geöffnet. Nach bestimmten Zeiten τ_2 wurde das Volumen des sich bis zu diesem Zeitpunkt gebildeten Sauerstoffs in dem Eudiometerrohr festgestellt. Unter Berücksichtigung der Außentemperatur, des Barometerstandes und des Gehaltes an Wasserdampf

¹⁾ R. GEISLER u. W. SEDLATSCHKE im Rahmen der Mittlg. von G. F. HÜTTIG und Mitarbeitern, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 224f.

wurde daraus der Wert V_{O_2} ausgerechnet, das sind die Anzahl Mole Sauerstoff, welche während der Zeit τ_2 von 1 Gramm-Atom Kupfer aus dem Wasserstoffperoxyd gebildet wurden.

Nach Beendigung der Versuche konnten in der im Kolben d enthaltenen Flüssigkeit keine Cu^{++} -Ionen nachgewiesen werden. Wird der Flüssigkeit zu Beginn des Versuches etwas Kupfersulfat zugesetzt, so wird dadurch auch die Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds etwas gesteigert, und zwar um so mehr, je größer der Zusatz von Kupfersulfat ist.

Versuche, welche bei $t_2 = 25^\circ$, $27,5^\circ$, 30° und $32,5^\circ$ ausgeführt wurden, zeigten, daß etwa von der 25. Minute an bei ein und demselben Präparat und der gleichen Versuchstemperatur t_2 in gleichen Zeiten gleiche Mengen Sauerstoff gebildet werden. Zu Beginn des Versuches ist die entwickelte Menge Sauerstoff etwas größer, als es dieser Proportionalität entsprechen würde.

Versuche, welche mit dem nicht vorerhitzten Kupferpulver $t_1 = 20^\circ$ durchgeführt wurden, ergaben bei einer Versuchsdauer $\tau_2 = 30$ Minuten und bei den Versuchstemperaturen

$$t_2 = 25,0^\circ, \quad 27,5^\circ, \quad 30,0^\circ \quad \text{und} \quad 32,5^\circ$$

die auf die Normalbedingungen reduzierten Volumina des entwickelten Sauerstoffes

$$a = 25,88, \quad 32,76, \quad 38,66 \quad \text{und} \quad 46,70 \text{ cm}^3.$$

Trägt man, so wie dies in der Abb. 5 (S. 234) geschehen ist, den reziproken Wert der Versuchstemperatur (abs.) auf der Abszisse und den Wert für $\log a$ auf der Ordinate auf, so bilden sich die beobachteten Werte auf einer Geraden ab. Es ist also auch hier möglich, die katalytisch beeinflusste Geschwindigkeit des Wasserstoffperoxydzerfalles in ihrer Abhängigkeit von der Versuchstemperatur durch eine Beziehung

$$\frac{d \ln a}{d T_2} = \frac{q'}{R T_2^2} \quad \text{wenigstens rein formal wiederzugeben.}$$

Die Werte für q' und die Integrationskonstante B' charakterisieren die katalytische Wirksamkeit des verwendeten Kupferpulvers und würden bei dem Zutreffen bestimmter Voraussetzungen auch einen einfachen naturwissenschaftlichen Sinn besitzen.

In dem Felde n der Abb. 2 sind für die auf verschieden hohe Temperaturen ($=t_1$) vorerhitzten Präparate die katalytischen Wirksamkeiten durch die Größen V_{O_2} (Ordinate) zum Ausdruck gebracht. Die obere und die untere Kurve beziehen sich auf eine Versuchstemperatur $t_2 = 32,5^\circ$, die mittlere Kurve auf $t_2 = 25,0^\circ$. Für die

obere und mittlere Kurve beträgt die Dauer des Versuches $= \tau_2 = 30'$, für die untere Kurve ist $\tau_2 = 10'$. In dem Felde o sind die Werte für q' und in dem Felde p die Werte für B' auf den Ordinaten eingetragen.

12. Die Besprechung der Ergebnisse

Ähnliche Versuche, wie sie vorangehend für Kupfer beschrieben sind, sind auch in bezug auf Zinn, Eisen, Blei, Aluminium und einige Gemische dieser Metallpulver im Gange und zum Teil auch schon abgeschlossen. Eine eingehende Besprechung der hier bekanntgegebenen Beobachtungen soll erst erfolgen, wenn diese breitere experimentelle Grundlage hierbei mit einbezogen werden kann. Einstweilen mögen die folgenden Hinweise genügen:

Alle Versuche wurden so durchgeführt, daß Anteile des Kupferpulvers auf eine bestimmte Temperatur t_1 erhitzt wurden und daß die Untersuchungen nach dem Abkühlen wieder bei Zimmertemperatur oder in deren Nähe erfolgten. Es sind also hierbei nicht eigentlich Aussagen über die Zustände bei den Temperaturen t_1 gewonnen worden, sondern im allgemeinen nur Angaben über den irreversiblen Anteil der durch die Erhitzung bewirkten Veränderungen. Da es unwahrscheinlich ist, daß bei diesem Vorgang gewisse für die Temperaturen t_1 charakteristische stabile Zustände bei dem Wiederabkühlen in nennenswertem Ausmaße eingefroren werden, so gelangte mit allmählich gesteigerter Vorerhitzungstemperatur der Übergang aus dem fein dispersen allenfalls auch sonst aktivierten Zustand in den grob dispersen stabilen Zustand zur Beobachtung.

Um alle störenden Einflüsse auszuschalten, wäre es erwünscht, eine möglichst vollständige Entgasung des reinen Metalls im Vakuum oberhalb des Schmelzpunktes vorzunehmen und dann alle weiteren Vorgänge wie das Zerspritzen, Einwiegen und die eigentlichen Untersuchungen im Vakuum ohne jede auch noch so kurze Berührung mit der Luft oder sonst irgendeinem Gas vorzunehmen. Da ein solches Vorgehen experimentell kaum bewältigbar ist, können solche vor allem von gebundenen Gasen herrührenden Einflüsse nur in den Ergebnissen selbst an ihrer Eigenart erkannt und allenfalls aus dem Gesamtbild eliminiert werden.

In der Abb. 10 ist auf der Abszisse die Temperatur der Vorerhitzung $= t_1$ aufgetragen. Über dieser Abszisse ist, so wie in den Abb. 2 eine Anzahl charakteristischer Kurven gezeichnet, wobei der Maßstab für die jeweils zuständige Ordinate so gewählt wurde, daß

die bei $t_1 = 700^\circ$ beobachteten Werte einerseits und die letzten Kurvenmaxima andererseits stets die gleichen Ordinatenlängen haben. Die schwach gestrichelte Kurve EMK (aus Abschn. 8, Abb. 2 Feld n , oberste Kurve) gibt die Veränderungen in der Edelkeit wieder. Die schwach punktierte Kurve λ (aus Abschn. 7, Abb. 2, Feld c , obere Kurve) stellt den Verlauf der Lösbarkeiten in Salpetersäure dar. Die schwach strich-punktierte Kurve V_{O_2} (aus Abschn. 11, Abb. 2, Feld n , oberste Kurve) zeigt die Veränderungen in der katalytischen Wirksamkeit gegenüber dem Wasserstoffperoxydzerfall an. Die dünn voll ausgezogene Kurve $Schv$ (aus Abschn. 6,

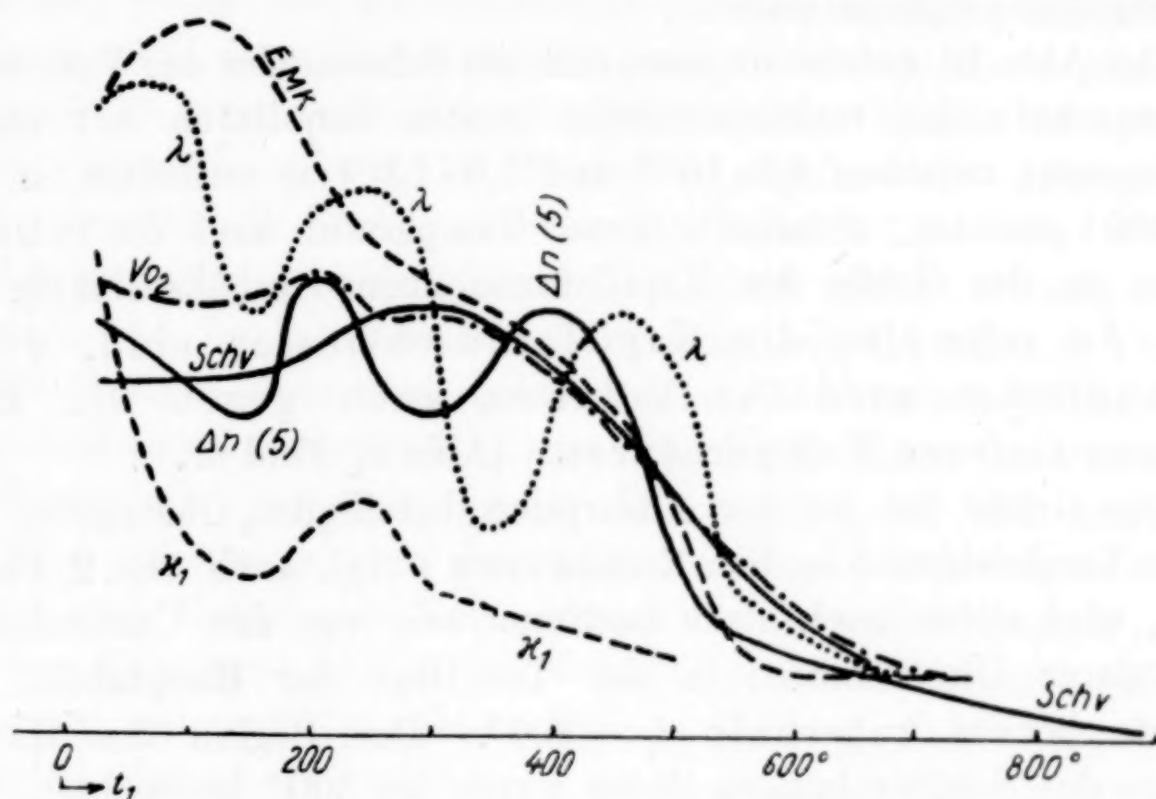


Abb. 10. Der Verlauf einiger charakteristischer Eigenschaften dargestellt in vergleichbaren Maßstäben

Abb. 2, Feld b , oberste Kurve) bildet die Veränderungen des Schüttvolumens ab. Die stark voll ausgezogene Kurve $\Delta n(5)$ (aus Abschnitt 10, Abb. 2, Feld m , Kurve 5) zeigt die Veränderungen an, welche das Volumen innerhalb der Kapillaren mit dem Durchmesser $5,10^{-7} \pm 0,5 \cdot 10^{-7}$ cm erleidet. Die stark gestrichelt gezeichnete Kurve x_1 (aus Abschn. 10, Abb. 2, Feld l) unterrichtet über die Veränderungen in der Größe der bei der Adsorption gegenüber Methanoldampf wirksamen Oberfläche.

Das wesentlichste Merkmal der Frittungsvorgänge sind Schrumpfungen, das sind also Vorgänge, welche in Verkleinerungen des zwischen den einzelnen Kristallchen liegenden Volumens und der Oberfläche der Teilchen bestehen. Die Schrumpfungsvorgänge

verteilen sich mit ihren charakteristischen Schwankungen über ein sehr großes Temperaturintervall innerhalb der Vorerhitzung, jedoch läßt sich aus den Ergebnissen einer jeden Untersuchungsmethode recht genau die Temperatur angeben, bei welcher die Schrumpfungsvorgänge unverzögert und im großen Ausmaße beginnen. In der Abb. 10 ist der Beginn dieser Hauptschrumpfungsvorgänge gegeben durch das letzte Maximum, das jede Kurve im Verlaufe einer allmählich ansteigenden Vorerhitzungstemperatur erreicht. Der rechts davon, also in der Richtung gegen die höheren Temperaturen liegende, meist recht steile Abfall, entspricht dem Verlauf der Hauptschrumpfungsvorgänge selbst.

Der Abb. 10 entnimmt man, daß ein Schrumpfen des Volumens, das innerhalb der verhältnismäßig breiten Kapillaren mit einem Durchmesser zwischen $4,5 \cdot 10^{-7}$ und $5,5 \cdot 10^{-7}$ cm enthalten ist, bei $t_1 = 400^\circ$ einsetzt; unterhalb dieser Temperatur sind die Schwankungen in der Größe des Kapillarenvolumens verhältnismäßig gering. Je schmaler die Kapillardurchmesser sind, desto empfindlicher wird ihr Volumen auch gegen die Einwirkung tieferer Temperaturen. (Abb. 2, Feld *m*).

Die Größe der an der Adsorption beteiligten Oberfläche, wie sie ein Vergleichsmaß in dem Rechenwerte α (vgl. auch Abb. 2, Feld *l*) findet, wird sicher auch stark bestimmt sein von den Unebenheiten molekularer Dimensionen; in der Tat liegt der Hauptabfall der α -Werte bereits unterhalb $t_1 = 300^\circ$. Der Beginn des Hauptabfalles des Schüttvolumens (*Schv*) wurde bei 300° beobachtet. Der Beginn der in dieser Weise in Erscheinung tretenden Schrumpfung ist also weniger bedingt durch Veränderungen in dem Volumen der größeren Poren, als vielmehr durch die auch bei der Adsorption in Erscheinung tretenden Adhäsionskräfte. Erst oberhalb 400° beteiligt sich auch die Schrumpfung der größeren Kapillarräume an der Verringerung des Schüttvolumens.

Jede der auf die Schrumpfungsvorgänge ansprechenden Untersuchungsmethoden zeigt vor dem Einsetzen der Hauptschrumpfung deutlich eine Periode der Aufblähung, also eines der Schrumpfung gerade entgegengesetzten Vorganges an. Es sei in dieser Beziehung hingewiesen auf die Vergrößerung des Kapillarenvolumens zwischen 300 und 400° , auf das zwischen 200° und 300° zunehmende Schüttvolumen, auf die Zunahme der α -Werte etwa in dem Temperaturgebiet 150 — 250° u. a. m. J. A. HEDVALL konnte für eine große Anzahl von Modifikationsumwandlungen und auch für

solche mit einem so diskreten Charakter, wie es etwa eine Änderung in der Gefügestruktur ist, zeigen, daß dem Übergang in den stabilen Zustand stets ein Zustand einer Auflockerung (Aktivierung) vorangeht. Es ist nun naheliegend auch hier, bei der sich vorbereitenden, allgemein als Hauptschrumpfung angesprochenen Molekülumgruppierung den gleichen Effekt anzunehmen.

Den Vorgängen der Hauptschrumpfung, mit ihrer vorangehenden Aufblähung, sind ganz analoge Vorgänge bei viel tieferen Vorheiztemperaturen — etwa mit dem Schwerpunkt bei $t_1 = 200^\circ$ — vorgelagert. Da diese Erscheinungen in einem geringeren Ausmaße auftreten, wollen wir sie einstweilen als Vorschrumpfungen bezeichnen. Auf diese Vorschrumpfungen sprechen vor allem diejenigen Methoden an, welche die Veränderungen in der Oberfläche erfassen. So sei hingewiesen auf das Maximum, welches die Adsorptionsisothermen (Abb. 2, Feld j) zwischen 200 und 250° , dasjenige welches die Lösbarkeiten λ (Abb. 2, Feld c) in dem gleichen Temperaturintervall und die katalytischen Wirksamkeiten V_{O_2} (Abb. 2, Feld n) bei 200° zeigen, aber auch beispielsweise die zwischen 20 und 400° völlig horizontal verlaufende Kurve für das Volumen innerhalb der Kapillaren mit dem Durchmesser $D = 4 \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ zeigt bei $t_1 = 200^\circ$ ein kleines aber deutliches Maximum. Sehr deutlich ausgeprägt sind Haupt- und Vormaximum bei der die Volumina innerhalb der Kapillaren $D = 2 \pm 0,5 \cdot 10^{-7}$ betreffenden Kurve (Abb. 2, Felder m), während bei den α -Kurven (Abb. 2, Feld l) die dominierenden Maxima bei 250° wohl als Vormaxima einzuordnen sind. Wie aus den Röntgenbefunden (Abschn. 4) hervorgeht, sind etwa oberhalb 400° Rekristallisationsvorgänge des Gesamtgitters mit im Spiele und damit die eigentlich treibenden Kräfte der dort beobachteten Schrumpfungsvorgänge. Für Temperaturen unterhalb 300° kann dies nicht behauptet werden. Wir haben schon wiederholte Male^{1, 2, 3)} die Beobachtungen gemacht, daß die Vorgänge und Umwandlungen, welche bei höheren Temperaturen innerhalb des Kristallgitters stattfinden, sich im kleineren Ausmaße bei entsprechend tieferen Temperaturen in der Oberfläche, gewissermaßen als zweidimensionale Analoga abspielen. Auch in diesem Fall drängt der ganze Tatbestand zu der Annahme, daß den um 200° beobachteten

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. G. MARKUS, Kolloid-Z. 88 (1939), 274, Abschn. 12 u. 16.

²⁾ G. F. HÜTTIG und E. HERRMANN, Kolloid-Z. 92 (1940), 9, Abschn. 20.

³⁾ G. F. HÜTTIG, Angew. Chem. 53 (1940), 35, Abschn. 6.

Diskontinuitäten prinzipiell die gleichen, aber im wesentlichen nur auf die Oberfläche beschränkten Vorgänge zugrunde liegen, wie sie um 400° dann das gesamte Gitter erfassen. In diesem Zusammenhang sei auf die Ergebnisse von TAMMANN¹⁾ hingewiesen, der nach fünf verschiedenen Methoden die Temperatur des beginnenden „Zusammenbackens“ für Kupfer in dem Intervall von $145\text{--}160^{\circ}$ findet. Bei Präparaten mit einem verzweigten, bis zu molekularen Dimensionen herabreichenden Kapillarsystem können Verwaschungen und stärkere gegenseitige Beeinflussungen dieser beiden Erscheinungsgruppen erwartet werden, so wie dies etwa bei dem Schüttvolumen mit seinem flachen die Temperaturgebiete beider Vorgänge überspannenden Maximum der Fall ist.

Vorläufig muß die Frage offen gelassen werden, inwieweit auch die Sorption bzw. Desorption von Gasen an diesen Vorgängen beteiligt ist. Einige Kurven zeigen bereits unter 100° Wendepunkte, so steigt die Lösbarkeit λ (Abb. 2, Feld c) oder die elektromotorische Kraft (Abb. 2, Feld f) zwischen 20 und 90° etwas an. Wir erinnern uns (Abschn. 1), daß HEDVALL bei 70° eine sich rasch einstellende reversible Strukturumwandlung des Kupfers festgestellt hat. Es ist aber ebensogut möglich, daß unsere Effekte von Reduktionen einer dünnen Oxydhaut durch die Wasserstoffatmosphäre oder ähnlichen systemfremden Vorgängen herrühren.

Die bisherigen Betrachtungen haben sich auf die Veränderungen in der Größe der Oberfläche beschränkt. Für die Beurteilung der Qualität der Oberfläche sind in erster Reihe die elektromotorischen Kräfte zuständig. Wir sehen (Abb. 2, Feld f), daß nach einem kurzen Anstieg zwischen 20 und 100° die Affinität kontinuierlich absinkt, wobei allenfalls etwa bei 400° ein verdecktes Maximum liegt. In dem Maße, als man die Vorerhitzungstemperatur steigert, wird die Qualität der an der Ausbildung der elektromotorischen Kraft beteiligten Stellen immer schlechter (edler). Es muß aber angenommen werden, daß nicht die gesamte Oberfläche, sondern nur deren aktivsten Stellen an der Ausbildung der beobachteten elektromotorischen Kraft entscheidend beteiligt sind. Für die Vorgänge der Adsorption, an denen fraglos die gesamte Kupferoberfläche teilnimmt, sind die Werte K (Abb. 2, Feld k) ein Maß für die Stärke, mit welcher die Methanolmoleküle festgehalten werden, also für die Qualität.

¹⁾ G. TAMMANN, Nachr.-Ges.-Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1930, S. 229.

Für die von uns beobachteten Lösbarkeiten λ (Abb. 2, Feld c) ist eine Parallelität mit der jeweiligen Oberflächengröße zu erwarten, wenn hierbei eine Auflösungsgeschwindigkeit beobachtet wurde, hingegen wäre eine Übereinstimmung mit der elektromotorischen Kraft (Lösungsdruck) zu erwarten, wenn hierbei thermodynamische Gleichgewichte gemessen wurden. Die tatsächlich beobachtete Kurve λ (Abb. 10) ist eine Superposition dieser beiden Prinzipien: an den Stellen, wo nach den früheren Darlegungen im Verlaufe der Vorerhitzung ein Maximum in der Oberflächengröße durchschritten wird, also etwa zwischen 200 und 250° bzw. 400 und 450°, liegen auch die hohen Maxima der Lösbarkeiten λ . Andererseits zeigt der Gesamtverlauf der λ -Kurve die gleiche mit der Vorerhitzung sinkende Tendenz, wie sie der Kurve der elektromotorischen Kräfte eigen ist; auch der Anstieg, welchen die EMK-Kurve in dem Intervall 20—100° zeigt, findet sich in der λ -Kurve im geschwächten Ausmaße wieder.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Kurve für die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem Wasserstoffperoxydzerfall V_{O_2} (Abb. 10, bzw. Abb. 2, Feld n) im wesentlichen symbat mit den Veränderungen in der Oberflächengröße verläuft; in der Darstellung der Abb. 10 verläuft diese Kurve oberhalb 250° identisch mit der Kurve für die Schüttvolumina *Schv.* Man kann annehmen, daß sich die Kupferoberfläche in Berührung mit dem Wasserstoffperoxyd sehr bald mit einer dünnen aktiven Oxydschicht überzieht, welche in ihren qualitativen Eigenschaften von der Vorerhitzung des Präparats unabhängig ist. Dies ist um so wahrscheinlicher, als wir auch für die Qualität des Hauptanteils der reinen Kupferoberfläche keine nennenswerte Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur annehmen mußten. Die katalytische Wirksamkeit ist dann proportional der der wäßrigen Wasserstoffperoxydlösung zugänglichen Oberfläche. Bei einer solchen Sachlage ist es auch verständlich, daß sich die bei 200° auftretenden reinen Oberflächenvergrößerungen hier stärker verwischen, als etwa die auf einer grundlegenden Gefügeänderung beruhenden Oberflächenveränderungen oberhalb 400°.

Wir sind dem Präsidenten des Reichsforschungsrates und der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt sowie der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft, Frankfurt a. Main, für grundlegende Förderung dieser und anderer Arbeiten auf dem Gebiete der Sintermetallurgie zu herzlichem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Verschiedene Anteile eines sehr reinen, fein dispersen Kupferpulvers werden unter konstanten Bedingungen im Wasserstoffstrom auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das mikroskopische Bild, das Röntgenogramm, die pyknometrische Dichte, das Schüttvolumen, die Lösbarkeit in verdünnter Salpetersäure, die elektromotorische Kraft, die Reaktivität gegen eine Silbernitratlösung, die Adsorptionsisotherme gegenüber Methanoldampf und die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem Zerfall von Wasserstoffperoxyd bestimmt. Aus den Ergebnissen und einigen Rechenwerten derselben wird versucht, den Verlauf der Frittungsvorgänge zu beschreiben.

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1941.

Magnetochemische Untersuchungen XL¹⁾**Das magnetische Verhalten von Uranmetall
und Urantetrachlorid**

Von HEINRICH BOMMER

Mit 3 Abbildungen im Text

Anläßlich der Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von Scandium-, Yttrium- und Lanthanmetall²⁾ wurden die magnetischen Suszeptibilitäten der Elemente bei Zimmertemperatur zusammengestellt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1
Atomsuszeptibilitäten bei Zimmertemperatur
(Der Faktor 10^{-6} ist überall weggelassen)

Sc + 315	Ti + 153	V + 230	Cr + 182	Mn + 530	Fe ferromagnetisch	Co	Ni	Cu - 6
Y + 191	Zr + 122	Nb + 212	Mo + 91	Ma ?	Ru + 44	Rh + 111	Pd + 550	Ag - 20
La + 112	Hf (~ + 100)	Ta + 157	W + 52	Re + 69	Os + 5	Ir + 26	Pt + 192	Au - 27
	Th + 132							

Diese Tabelle führte zu zwei Ergebnissen von allgemeiner Bedeutung:

1. Berücksichtigt man nur die paramagnetischen Metalle, so „oszillieren“ mit Ausnahme der Ni-Pd-Pt-Reihe die χ_{At} -Werte: Bei einer geraden Zahl von Valenzelektronen liegen die Suszeptibilitäten niedriger als bei einer ungeraden.

2. Mit steigendem Atomgewicht nehmen in jeder Vertikalen die Suszeptibilitäten ab.

¹⁾ XXXIX. vgl. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 275.

²⁾ H. BOMMER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 357.

Der Regel 2 fügt sich in der 4. Gruppe das Thorium nicht; seine Suszeptibilität ist deutlich höher als die des Zirkons. Freilich ist der Effekt gering, und es lag im Bereich der Möglichkeit, daß er durch eine Verunreinigung vorgetäuscht ist. Zur Klärung der Verhältnisse schien es daher erwünscht, andere Elemente der Thorium-Horizontalen zu untersuchen, d. h. also das Protactinium und das Uran. Von diesen beiden Elementen kommt zur Zeit nur das Uran für eine derartige Untersuchung in Frage.

Über das magnetische Verhalten des metallischen Urans liegen nur ältere Untersuchungen vor. Die Unsicherheiten dieser Messungen liegen weniger an der Meßgenauigkeit, als vielmehr an dem wenig genau definierten Material. Auf Grund ihrer Darstellung besaßen diese Uranproben sicherlich metallisches Eisen, von dem bereits ganz geringe Gehalte eine beträchtliche Verfälschung der tatsächlichen Verhältnisse hervorrufen können. Ferner ist die Temperaturabhängigkeit überhaupt nicht oder nur in einem kleinen Bereich oberhalb Zimmertemperatur untersucht.

M. OWEN¹⁾ findet bei 18° C als niedrigsten Wert von drei, Eisen enthaltenden Uranproben unter Berücksichtigung der Feldstärkenabhängigkeit für $\chi_g + 2,6 \cdot 10^{-6}$. K. HONDA²⁾ gibt für $\chi_g + 4,3 \cdot 10^{-6}$ an. Er selbst hält aber diesen Wert für viel zu hoch und nimmt in eine zusammenfassende Arbeit über den Magnetismus der Elemente den Wert von ST. MEYER³⁾ mit $+ 0,9 \cdot 10^{-6}$ auf.

1. Darstellung der Präparate und Ergebnis der Messungen

Die Schwierigkeit für die vorliegende Untersuchung lag vor allem darin, ein geeignetes Uranmetall zu beschaffen. Ein sehr hochprozentiges Metall war dem Institut freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. W. BILTZ zur Verfügung gestellt worden. Leider erwies es sich für die vorliegenden Messungen als nicht geeignet. Ein geringer Eisengehalt führte nämlich zu einer deutlichen, mit $1/H$ nicht linear abnehmenden Feldstärkenabhängigkeit. Ferner führte das Erhitzen im Vakuum auf hohe Temperaturen zu schwer zu deutenden Änderungen der Suszeptibilität. Schließlich zeigten sich Unstetigkeiten in der χ -T-Kurve. Infolgedessen mußten diese Messungen, auf die im einzelnen einzugehen sich erübrigt, abgebrochen werden.

¹⁾ M. OWEN, Ann. Phys. (4) **37** (1912), 644.

²⁾ K. HONDA, Ann. Phys. (4) **32** (1910), 1044.

³⁾ ST. MEYER, Wied. Ann. **68** (1899), 325; **69** (1899), 236.

Zur Beschaffung eines magnetisch einwandfreien, eisenfreien Uranmetalls führte die WÖHLER'sche, in neuerer Zeit von W. KLEMM und H. BOMMER¹⁾ ausgearbeitete Methode zur Darstellung von schwer zugänglichen Metallen, nämlich die Reduktion des Chlorids mit Kaliummetall. Allerdings begegnet man auch hier einer Schwierigkeit, die immer dann auftritt, wenn noch niedrigere Halogenide des betreffenden Metalls bestehen (z. B. die Dihalogenide bei Sm, Eu und Yb!): Es bleibt die Reaktion leicht teilweise bei dieser niedrigeren Wertigkeitsstufe stehen. Dies ist auch beim Uran der Fall, bei welchem ja außer dem als Ausgangsmaterial benutzten Tetrachlorid zum mindesten noch das Trichlorid existiert. Es war daher nicht überraschend, daß es bei den meisten Versuchen nicht gelang, ein Präparat zu erhalten, das genau der Zusammensetzung: $\text{Uran} + 4 \text{ Kaliumchlorid}$ entsprach. Nur in einem Falle (Versuch IIIa) erhielt man ein Reaktionsprodukt, das sich analytisch als einwandfrei erwies (gef. 26,5% Cl, 44,45% U, ber. 26,45 bzw. 44,4%).

Man erhielt bei der Reduktion die besten Präparate, wenn man folgendermaßen vorging: Auf 1—1,5 g fein gepulvertes Urantetrachlorid destilliert man langsam im Vakuum bei 200—250° C einen Überschuß an Kaliummetall. Darauf vermischt man durch Klopfen an das Reaktionsrohr das flüssige Kalium gut mit dem schon anreduzierten Chlorid. Bei 350° C wird das überschüssige Kalium abdestilliert, größere Kristalle des Chlorid-Metallgemisches werden durch Klopfen zerkleinert. Diese Behandlung wird 3—4 mal wiederholt. Vollständige Reduktion erreicht man dann, wenn man dieses zu ~90 % reduzierte Präparat mit allen Vorichtsmaßregeln unter Argon umfüllt, pulvert und erneut mit Kaliummetall behandelt.

Zur Analyse wird das Pulvergemisch vorsichtig mit Wasser versetzt und anschließend mit verdünnter Salpetersäure vollständig gelöst. Das Uran wird mit Ammoniak gefällt und zu U_3O_8 verglüht. Da die Lösungen noch Alkali enthalten, liegen die Uranwerte um ~1% zu hoch²⁾. Bei Präparat IIIa ist daher nochmals umgefällt worden. Das Chlor wurde sowohl vor als auch nach der Entfernung des Urans bestimmt.

Die magnetischen Messungen an dem analytisch einwandfreien Präparat IIIa ergaben zwischen 195 und 488° abs. die in Tab. 2 (S. 252) verzeichneten Suszeptibilitätswerte.

Die Suszeptibilität war in diesem Bereich unabhängig von der Feldstärke; über das Verhalten bei 90° abs. vgl. S. 254.

Man wird den in Tabelle 2 niedergelegten Meßergebnissen zunächst mit einiger Vorsicht gegenüberstehen, da sie nur an einem

¹⁾ W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 138.

²⁾ Dementsprechend sind die aus dem Urangehalt in Tabelle 3 errechneten Molgewichte etwas zu niedrig.

Tabelle 2
Messungen am Präparat IIIa

T°	Gemisch		Uranmetall	
	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{At}} \cdot 10^6$	$\chi_g \cdot 10^6$
195	1,36	730	885	3,71
273	0,94 ₅	507	662	2,78
295	0,91	488	643	2,70
299	0,89	478	633	2,66
299	0,90	483	638	2,68
320	0,84	450	605	2,54
352	0,80	429	584	2,45
360	0,74	397	552	2,32
365	0,74	397	552	2,32
414	0,69	370	525	2,20
488	0,62	338	493	2,07

Tabelle 3
Suszeptibilitäten und Analysen der Uran-Kaliumchlorid-Proben
Molgewicht: $\text{U} + 4\text{KCl} = 536,3$
Darin: $\text{U} = 44,4\%$, $\text{Cl} = 26,45\%$, $\text{K} = 29,15\%$
Diamagnetische Korrektur für $4\text{KCl} = -155 \cdot 10^{-6}$

Nr. Präparat	$\chi_g \text{ Gemisch} \cdot 10^6_{\text{gef.}}$			Analyse		„Molgewicht“			$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6_{\text{gef.}}$			$\chi_{\text{Atom}} \cdot 10^6_{\text{korr.}}$		
	90°	195°	298° abs.	U	Cl	aus U	aus Cl	Mittel- wert	90°	195°	298° abs.	90°	195°	298° abs.
III	—	5,21	4,01	51,4	30,25	464	469	467	—	2435	1875	—	2570	2010
IV	7,8	—	3,56	50,6	29,5	470	480	475	3710	—	1690	3850	—	1830
IVa	—	3,3	2,52	48,5	28,3	490	500	495	—	1635	1247	—	1780	1395
II	3,95	2,52	1,94	47,0	27,5	505	515	510	2015	1285	990	2165	1435	1140
IIIa	~2 ¹⁾	1,36	0,89	44,45	26,5	536	536	536	~1050	730	478	~1200	885	633
									extrapoliert:			1100	860	620

einzigsten Präparat gewonnen worden sind. Man kann jedoch die hier erhaltenen Werte stützen, indem man auch die Messungen an den übrigen Proben heranzieht, die nach der Analyse noch Uranchlorid enthalten. Da UCl_4 stark paramagnetisch ist (vgl. S. 256) und da ferner mit großer Wahrscheinlichkeit auch für UCl_3 Paramagnetismus anzunehmen ist, war zu erwarten, daß die erhaltenen Präparate eine um so höhere Suszeptibilität zeigten, je höher ihr Chlorid-, d. h. der analytisch bestimmte Chlorgehalt war. Daß dies der Fall war, zeigt Tabelle 3.

¹⁾ Vgl. S. 254.

Es ist noch zu zeigen, daß die Werte für diese Präparate zu dem gleichen Wert für das metallische Uran führen wie die Messung an dem Präparat IIIa. Zu diesem Zwecke ging man folgendermaßen vor:

Aus den in den Spalten 5 und 6 der Tabelle 3 gegebenen Analysenwerten für Uran und Chlor läßt sich, da von der definierten Verbindung UCl_4 bei der Herstellung des Metalls ausgegangen wurde, die in die Reaktion eingegangene Menge Kalium und damit das „Molgewicht“ des Gemisches berechnen. Diese so berechneten Molgewichte stehen in Spalte 7 (aus U ber.) und Spalte 8 (aus Cl ber.); Spalte 9 enthält die Mittelwerte von beiden. Mit diesem Molgewicht erhält man aus den in Spalte 2—4 experimentell bestimmten Grammsuszeptibilitäten die „Molsuszeptibilitäten“ in Spalte 10—12, die noch mit einer Korrektur zu versehen sind für den Diamagnetismus von 4 g-Ionen Chlor und x g-Ionen

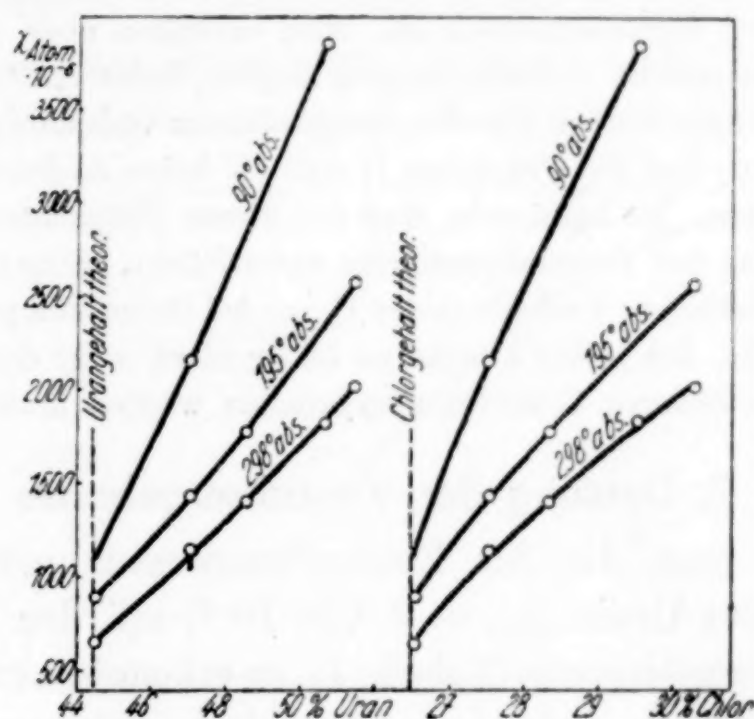


Abb. 1. Extrapolation auf reines Uranmetall

Kalium (Menge des in die Reaktion eingegangenen Kaliums). Je nach Umsetzungsgrad beträgt diese Korrektur $+135$ bis $+155 \cdot 10^{-6}$. Diese korrigierten Molsuszeptibilitäten sind in Spalte 13—15 verzeichnet. Diese χ_{Mol} -Werte enthalten nun sowohl die Atomsuszeptibilität für das Uranmetall als auch die Suszeptibilität für die Uranionen in dem vorhandenen UCl_4 bzw. UCl_3 .

Trägt man die so erhaltenen „Molsuszeptibilitäten“ gegen den Uran- bzw. Chlorgehalt auf (Abb. 1), so erhält man glatte Kurven, deren Extrapolation auf den für vollständige Umsetzung berechneten Uran- bzw. Chlorgehalt (44,4 bzw. 26,45%) zu der Atomsuszeptibilität des Uranmetalls führt. Man erhält so für die Temperaturen 90° , 195° und 298° abs. $\chi_{\text{At}} = +1100 \cdot 10^{-6}$, $+860 \cdot 10^{-6}$ und $+620 \cdot 10^{-6}$, was — wie auch schon aus der Abb. 1 hervorgeht — mit den für das Präparat IIIa gefundenen Werten sehr gut übereinstimmt. Somit ist der Befund an dem Präparat IIIa als gesichert anzusehen.

Verhalten bei tiefen Temperaturen

Noch nicht geklärt ist das Verhalten des Urans bei tiefen Temperaturen. Das Präparat IIIa erwies sich bei Temperaturen unterhalb 175° abs. als stark feldstärkenabhängig. Man fand für die Temperaturen 175° , 131° , 98° und 90° abs. bei 2050 Gauss für $\chi_{\text{At}} \cdot 10^6 = 10100$, 11200, 12000 und 12000 und bei 3700 Gauss 6800, 7700, 7850 und 7850. Im Gegensatz dazu zeigten die Präparate II und IV, die nur unvollständig umgesetzt waren, keinerlei Feldstärkenabhängigkeit. Die Extrapolation der hier gefundenen Werte (Tabelle 3) auf reines Uran in der Abb. 1 gibt einen χ_{At} -Wert von $1100 \cdot 10^{-6}$ bzw. einen χ_g -Wert von $4,6 \cdot 10^{-6}$, was mit dem an dem Präparat IIIa gefundenen Wert vereinbar wäre, wenn man annimmt, daß hier eine ferromagnetische Verunreinigung vorhanden wäre.

In Frage käme Eisen; denn das Verhalten des BILTZ'schen Präparates nach dem Tempern spricht dafür, daß eine Uran-Eisenverbindung existiert, die bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch ist. Nun enthalten aber unsere Präparate, wie sorgfältige analytische Untersuchungen zeigten, keine nachweisbaren Mengen Eisen. Es muß demnach doch der Ferromagnetismus vom Uran selbst herrühren. Merkwürdig ist nur, daß die Präparate II und IV keine Andeutung dieses Ferromagnetismus zeigten. Es kann sein, daß bei diesen Präparaten etwas Chlor im Uran gelöst ist, das den Ferromagnetismus unterdrückt. Eine eingehende Untersuchung des magnetischen Verhaltens des Urans bei tiefen Temperaturen ist daher dringend erwünscht. Ich selbst konnte sie leider nicht mehr durchführen, da die Untersuchung aus äußeren Gründen abgebrochen werden mußte.

2. Deutung der Versuchsergebnisse

Vergleicht man die für Zimmertemperatur gefundene Atom-suszeptibilität des Urans ($\chi_{\text{At}} = + 620 \cdot 10^{-6}$) mit den Werten für die übrigen Übergangselemente (Tabelle 1), so erkennt man, daß das Uran die für das Thorium gefundene Besonderheit in noch viel ausgesprochener Weise zeigt. Die Suszeptibilität ist hier nicht nur größer als die des Wolframs und Molybdäns, sie ist sogar höher als die des Chroms! Damit ist die Sonderstellung der Th-U-Horizontalen außer jedem Zweifel.

Die Verhältnisse erinnern an das Verhalten des temperatur-unabhängigen Paramagnetismus. Der Zusammenstellung von W. TILK und W. KLEMM¹⁾ seien folgende Werte entnommen:

TiO_2	$+ 64 \cdot 10^{-6}$	CrO_3	$+ 79 \cdot 10^{-6}$
ZrO_2	$+ 28 \cdot 10^{-6}$	MoO_3	$+ 48 \cdot 10^{-6}$
HfO_2	$(+ 20 \cdot 10^{-6})$	WO_3	$+ 35 \cdot 10^{-6}$
ThO_2	$+ 34 \cdot 10^{-6}$	UO_3	$+ 128 \cdot 10^{-6}$

Der Parallelismus dieser Werte mit denen der Tabelle 1 ist offensichtlich.

¹⁾ W. TILK u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 366.

W. TILK und W. KLEMM haben bereits darauf hingewiesen, daß auch in der Farbe und in den Wertigkeitsverhältnissen das Uran sich durchaus nicht an die Reihe Chrom-Molybdän-Wolfram anschließt. Die Sonderstellung des Urans findet sich schließlich in der Kristallstruktur¹⁾, der Dichte²⁾ und dem Schmelzpunkt²⁾ des Metalls. Das magnetische Verhalten bringt somit die weitere Bestätigung einer auch sonst schon aufgefallenen Besonderheit.

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität erkennt man aus Tabelle 2 und Abb. 2, in der die $1/\chi_{\text{At}}$ -Werte gegen die Temperatur aufgetragen sind. Die Suszeptibilität nimmt mit steigender Temperatur etwas ab, die $1/\chi$ -Werte nehmen dementsprechend etwas zu. Die $1/\chi$ - T -Kurve ist jedoch nicht linear, so daß man ein Moment auf Grund des CURIE-WEISS'schen Gesetzes nicht berechnen kann. Qualitativ läßt sich jedoch aussagen, daß die Temperaturabhängigkeit

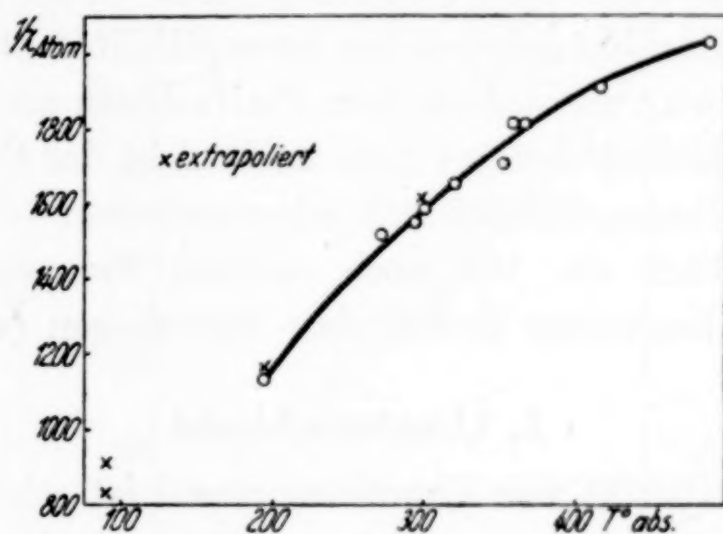


Abb. 2. Uranmetall

den theoretischen Erwartungen entspricht. Nach DRESSNANDT³⁾ ist bei antiferromagnetischen Stoffen wie beim Uran mit steigender Temperatur zunächst ein Anstieg der Suszeptibilität zu erwarten, dann ein Maximum, und dann wieder ein Abfall. Im Gebiet des Anstiegs von χ ist das Aufbrechen von Atombindungen der entscheidende Vorgang, im Gebiet des Abfalls macht sich der normale Temperatureinfluß auf die nicht mehr an der Bindung beteiligten Elektronen stärker bemerkbar als das Aufbrechen neuer Bindungen. Das Maximum liegt bei um so tieferen Temperaturen und ist um so ausgeprägter, je weniger fest die Atombindungen sind.

¹⁾ C. W. JACOB u. B. E. WARREN, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 2588.

²⁾ F. H. DRIGGS u. W. C. LILIENDAHL, Ind. Engng. Chem. **22** (1930), 518.

³⁾ H. DRESSNANDT, Z. Physik **115** (1940), 369.

Bei der Mehrzahl der Übergangselemente ist die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität nahezu Null. Die ganze Kurve ist hier gewissermaßen zu einem äußerst flachen, über ein sehr großes Temperaturgebiet ausgedehntes Maximum entartet. Abnahme der Suszeptibilität mit steigender Temperatur findet man immer dann, wenn schon ein hoher Absolutwert der Suszeptibilität anzeigt, daß die Bindungen nicht sehr fest sind, d. h., daß schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur eine große Anzahl der bei sehr tiefen Temperaturen bindenden Elektronen frei ist. Hier liegen also die Meßtemperaturen schon oberhalb des Maximums. Das ist z. B. in ausgeprägtem Maße der Fall bei Palladium, Platin und Scandium, bei denen das CURIE-WEISS'sche Gesetz einigermaßen erfüllt ist. Eine schwache Abnahme mit steigender Temperatur zeigt das α -Mangan oberhalb Zimmertemperatur, während bei tieferen Temperaturen die Suszeptibilität wieder etwas abnimmt. Das Uran nimmt in bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität offensichtlich eine Zwischenstellung zwischen dem Palladium und dem Mangan ein: Die Suszeptibilität befolgt zwar noch nicht das CURIE-WEISS'sche Gesetz, aber die Suszeptibilität fällt schon zwischen -78° und Zimmertemperatur deutlich ab. Bei noch tieferen Temperaturen scheinen dann allerdings besondere Verhältnisse vorzuliegen (vgl. S. 254).

3. Urantetrachlorid

Die Suszeptibilität von Urantetrachlorid ist schon von MEYER¹⁾ und SUCKSMITH²⁾ gemessen worden. Während MEYER Diamagnetismus angibt, findet SUCKSMITH Paramagnetismus und Gültigkeit des CURIE'schen Gesetzes bei tieferen Temperaturen; oberhalb Zimmertemperatur sollen Zersetzungerscheinungen auftreten. Da es sowieso nötig war, reines Uranchlorid zur Darstellung von Uranmetall herzustellen, wurde die Suszeptibilität von UCl_4 noch einmal gemessen.

Zur Darstellung wurde eisenfreies Uranylнитrat zu U_3O_8 verglüht. Das Oxyd wurde im Cl_2 - S_2Cl_2 -Strom chloriert und im Vakuum zur Abtrennung von Verunreinigungen zweimal sublimiert.

Die Analyse ergab an 2 Präparaten für Uran 62,6 und 62,9%, für Chlor 37,3 und 37,2% (theor.: 62,67% U, 37,33% Cl).

Über das magnetische Verhalten unterrichtet die Tabelle 4. In ihr sind die Werte von beiden Präparaten gemeinsam angegeben, da die Abweichungen der Einzelwerte innerhalb der Grenzen der

¹⁾ ST. MEYER, Wied. Ann. **69** (1899), 245.

²⁾ W. SUCKSMITH, Philos. Mag. J. Sci. (7) **14** (1932), 1121.

Tabelle 4. Suszeptibilitäten von Urantetrachlorid

T° abs.	$\chi_g \cdot 10^6_{\text{gef.}}$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6_{\text{kor.}}$
90	26,0	10000
195	14,25	5520
273	10,45	4080
295	10,0	3910
296	9,88	3870
297	9,75	3820
344	8,03	3165
347	7,95	3135
403	6,65	2640
426	6,20	2470
473	5,50	2200
478	5,30	2130

Diamagnetische Korrektur für UCl_4 : $-115 \cdot 10^{-6}$.

Meßfehler liegen. Aus der Abb. 3, in der $1/\chi$ - T aufgetragen ist, ergibt sich, daß oberhalb Zimmertemperatur das CURIE-WEISS'sche Gesetz mit einem Θ -Wert von $+50^{\circ}$ befolgt wird. Das hieraus berechnete

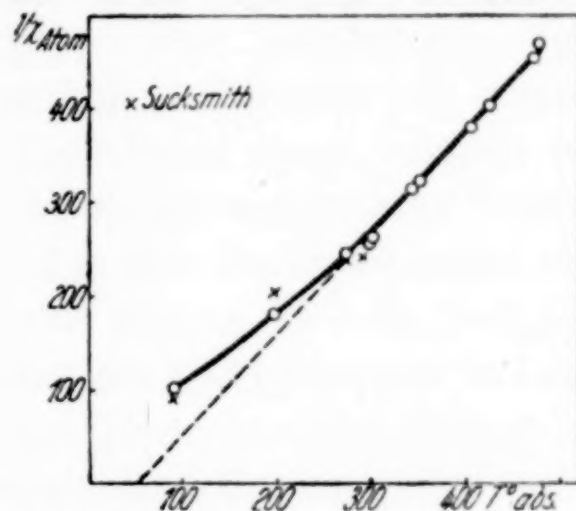


Abb. 3. Urantetrachlorid

Moment beträgt 2,7 BOHR'sche Magnetonen in Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Wert (2,8 Magnetonen), wenn man annimmt, daß das Bahnmoment unterdrückt ist. Unterhalb Zimmertemperatur liegen die $1/\chi$ -Werte höher; das würde bedeuten, daß von Uran- zu Uran-Ion antiparallele Spinbindung einsetzt. In der Abb. sind ferner die Werte von SUCKSMITH aufgenommen, deren Verlauf jedoch wenig wahrscheinlich erscheint. Unverständlich ist auch die Bemerkung von SUCKSMITH, daß sich UCl_4 oberhalb Zimmertemperatur zersetzen soll.

Herrn Prof. Dr. W. KLEMM danke ich auch an dieser Stelle herzlich für seine wertvollen Anregungen. Ebenso gilt mein Dank Herrn cand. chem. ORYSCHKEWITSCH für die Durchführung der Messungen.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Suszeptibilitäten von eisenfreiem Uran im Bereich von 90—488° absol. gemessen. Uranmetall zeigt temperaturabhängigen Paramagnetismus. Die Atomsuszeptibilität bei Zimmertemperatur beträgt $+620 \cdot 10^{-6}$. Die Thorium-Uran-Reihe schließt sich nicht der früher gegebenen Regel über das magnetische Verhalten der Übergangselemente an.

2. Urantetrachlorid folgt oberhalb Zimmertemperatur dem CURIE-WEISS'schen Gesetz mit einem Θ -Wert von $+50^\circ$. Das Moment beträgt 2,7 BOHR'sche Magnetonen. Unterhalb Zimmertemperatur treten Atombindungen auf.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Mai 1941.

Das Verhalten von Cadmiumhydroxyd und Quecksilberoxyd gegenüber Laugen

Von R. SCHOLDER und E. STAUFENBIEL¹⁾

Mit 1 Abbildung im Text

Einführung

Von den Hydroxyden oder Oxyden der Metalle der 2. Nebengruppe des periodischen Systems ist bekanntlich das des Zinks in überschüssiger Lauge außerordentlich leicht löslich und kann daher geradezu als Prototyp einer amphoteren Verbindung angesehen werden. Es muß auffallen, daß über ein entsprechendes Verhalten von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ oder HgO kaum etwas bekannt ist, obwohl besonders Zink und Cadmium elementar und in ihren Verbindungen weitgehende Ähnlichkeit zeigen. Aus den Untersuchungen von R. SCHOLDER und Mitarbeitern²⁾ über das System $\text{ZnO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ergibt sich, daß der Vorgang der Auflösung des Zinkhydroxyds in Lauge komplexchemisch durch die Bildung von Hydroxosalzen bedingt ist, die in kristalliner Form isoliert werden können. Um so weniger ist es gerade bei dieser Auffassung über die Auflösung von Metallhydroxyden in Laugen zu verstehen, daß das Cadmium die der Zinkatbildung entsprechende Reaktion nicht zeigen soll, obwohl eine Reihe anionischer Komplexverbindungen des Cadmiums bekannt sind. Allerdings hat schon A. DE SCHULTEN³⁾ gefunden, daß Cadmiumjodid in etwa 60%iger heißer Kalilauge beträchtlich löslich ist. Es gelang ihm, durch Verdünnen einer solchen Lösung kristallisiertes $\text{Cd}(\text{OH})_2$ zu gewinnen. A. DE SCHULTEN weist darauf hin, daß dieselbe Reaktion mit Natronlauge nicht durchgeführt werden könne. In einer neueren Arbeit untersuchte I. PIATER⁴⁾ die Amphoterie des Cadmiumhydroxyds. Die Löslichkeit von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in Wasser bei 25° wurde zu $1,15 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter

¹⁾ D 90, 1941.

²⁾ R. SCHOLDER u. H. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933), 355; R. SCHOLDER u. G. HENDRICH, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 76.

³⁾ A. DE SCHULTEN, Compt. rend. **101** (1885), 72.

⁴⁾ I. PIATER, Z. anorg. allg. Chem. **174** (1928), 321.

gefunden. In Lösungen mit einer NaOH-Normalität zwischen 0,0 und 5,0 nimmt die Löslichkeit von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ bis zu einem zwischen 0,01 und 0,1 n-NaOH liegenden Minimum zunächst ab, um bei 5,0 n auf $9,0 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter (entsprechend 11,6 mg/Liter) anzusteigen. I. PIATER schreibt daher, da die gefundene Löslichkeitserhöhung nicht ausreichend durch Neutralsalzwirkung erklärt werden kann, dem Cadmiumhydroxyd schwach sauren Charakter im Sinne der klassischen Auffassung des amphoteren Verhaltens zu.

Nach G. FUSEYA¹⁾ ist auch die Löslichkeit von Quecksilberoxyd in Lauge wesentlich größer als in Wasser und steigt mit der Erhöhung der Laugenkonzentration an. Diese Beobachtungen wurden von A. STOCK, F. GERSTNER und H. KÖHLE²⁾ bestätigt, die die größere Löslichkeit des Quecksilberoxyds in Lauge auf Merkuratbildung zurückführen.

Darstellung und Konstitution von Dinatriumcadmat

Zur Darstellung der Natriumzinkate und allgemein von Hydroxosalzen der Schwermetalle verfährt man am besten so, daß man das betreffende Metalloxyd oder Hydroxyd im Überschuß in konzentrierte (etwa 50%ige) Natronlauge einträgt, einige Zeit zum Sieden erhitzt und vom Ungelösten abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich dann beim Erkalten meist das Hydroxosalz gut kristallisiert in ausreichender Ausbeute ab. Dieser Weg ist, wie wir fanden, zur Darstellung des Natriumcadmats wenig geeignet, da tatsächlich die Löslichkeit von Cadmiumhydroxyd auch in heißer, konzentrierter Lauge nicht sehr beträchtlich ist. Man kann zwar auf diese Weise Cadmat herstellen, jedoch nur mit geringer Ausbeute. Wir versuchten daher Natriumcadmat unmittelbar als Bodenkörper dadurch zu bekommen, daß wir eine Aufschlämmung von Cadmiumhydroxyd in Laugen verschiedener Konzentration längere Zeit unter Verwendung eines Silberkolbens am Rückflußkühler zum Sieden erhitzten. Es sollte so eine direkte Umwandlung von ungelöstem $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in Cadmat erreicht werden. Die Versuche wurden mit Laugenkonzentrationen zwischen 3 und 19 n derart durchgeführt, daß in die zum Sieden erhitzte Lauge eine möglichst konzentrierte wäßrige Lösung von 10–20 g Cadmiumacetat zugetropft wurde. Lösung samt Bodenkörper wurden dann 2–3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; die Siedetemperaturen lagen bei der 10–19 n-Lauge zwischen 120 und 140°. Der Bodenkörper wurde durch

¹⁾ G. FUSEYA, Amer. Chem. Soc. **42** (1920), 368.

²⁾ A. STOCK, F. GERSTNER u. H. KÖHLE, Naturwiss. **20** (1932), 954.

Jenaer Glasfilternutschen im Heißwassertrichter unter CO_2 -Ausschluß abfiltriert und ohne Waschen auf Ton im leeren Exsikkator von der Mutterlauge soweit wie möglich befreit und getrocknet. Man erhält so ein völlig trockenes, weißes Pulver. Bei der Analyse der Bodenkörper wurde im allgemeinen nur Cd und Na bestimmt, während der Prozentgehalt an H_2O als Differenz gegen 100 errechnet wurde.

Tabelle 1

Nr.	Lösung		Bodenkörper			
	NaOH Norm.	Gew.-%	% CdO	% Na_2O	% H_2O	Cd : Na : H_2O
1	3,0	10,4	85,70	1,19	13,11	1 : 0,06 : 1,09
2	6,0	20,0	84,35	1,86	13,79	1 : 0,09 : 1,19
3	9,0	27,5	83,72	2,02	14,26	1 : 0,10 : 1,21
4	12,5	36,0	80,10	2,51	17,39	1 : 0,13 : 1,55
5	13,8	39,2	83,00	3,25	13,75	1 : 0,16 : 1,18
6	14,5	40,5	79,40	3,08	17,52	1 : 0,16 : 1,57
7	15,0	41,5	54,10	28,48	17,42	1 : 2,18 : 2,30
8	15,6	42,8	53,45	27,22	19,33	1 : 2,11 : 2,58
9	16,1	43,8	53,25	27,04	19,71	1 : 2,10 : 2,64
10	16,6	45,0	54,60	27,92	17,48	1 : 2,12 : 2,28
11	17,1	46,0	52,15	27,00	18,00	1 : 2,15 : 2,46 ¹⁾
12	17,1	46,0	55,22	28,60	16,18	1 : 2,15 : 2,10
13	17,6	47,0	54,60	27,74	17,32	1 : 2,11 : 2,26 ¹⁾
14	18,0	48,0	54,35	28,00	17,65	1 : 2,13 : 2,32
15	18,4	48,8	54,15	27,60	17,50	1 : 2,11 : 2,30 ¹⁾
16	19,1	50,0	54,70	28,01	17,29	1 : 2,12 : 2,25
22	16,1	43,8	54,82	29,03	16,15	1 : 2,19 : 2,10
23	17,3	46,3	54,60	28,27	17,13	1 : 2,15 : 2,24
24	19,0	50,0	52,50	28,64	18,86	1 : 2,26 : 2,56

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengestellt. Bis zur NaOH-Normalität 14,5 (Vers. Nr. 1—6) liegt Cadmiumhydroxyd $\text{Cd}(\text{OH})_2$ als Bodenkörper vor, dem je nach Laugenkonzentration (10—40%ige Lauge) 0,06—0,16 Mol NaOH und etwas Wasser anhaften. Dieses Cadmiumhydroxyd ist, wie das mikroskopische Bild erkennen läßt, außerordentlich feinteilig, so daß die Menge des als anhaftend gefundenen Natriumhydroxyds nicht überrascht. Beim Übergang von 14,5 n- zu 15,0 n-Natronlauge ändert sich der Bodenkörper vollkommen hinsichtlich seines Aussehens und seiner analytischen Zusammensetzung. Man erhält einen sehr gut kristallisierten Bodenkörper mit 2,18 Na auf 1 Cd (Vers. Nr. 7). Bodenkörper der gleichen Zusammensetzung mit $\text{Cd} : \text{Na} = 1 : 2,10$ —2,18 wurden bei

¹⁾ H_2O analytisch bestimmt.

sämtlichen NaOH-Normalitäten zwischen 15,0 und 19,1 erhalten. Die Kristalle stellen gut ausgebildete Nadeln dar, die vielfach zu Dreiecken und ähnlichen Gebilden aggregiert sind.

Die beste Ausbildung beobachtet man bei einer Laugenkonzentration zwischen 15 und 17 n, während bei den höheren Laugenkonzentrationen sehr feinkristalline, in ihren Formen nicht erkennbare Bodenkörper auftraten. Es ergibt sich also, daß Cadmiumhydroxyd und ebenso auch Cadmiumoxyd bei längerem Kochen in 42–50%iger Natronlauge sich in ein Natriumcadmat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CdO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ umwandelt. Die angegebenen NaOH-Normalitäten wurden jeweils nach Durchführung des Versuchs durch Titration des Filtrats bestimmt. Die dem Natriumcadmat anhaftende Menge Natriumhydroxyd steigt gegenüber den Versuchen 3–6 trotz der höheren Laugenkonzentrationen nicht an, da das Natriumsalz auch im ungünstigsten Fall besser kristallisiert erhalten wird als das Cadmiumhydroxyd und daher von anhaftender, überschüssiger Lauge auf Ton ziemlich weitgehend befreit werden kann.

Die Konstitution der Verbindung $\text{CdO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Natriumtetrahydroxocadmat $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ konnte ähnlich wie bei den Zinkaten¹⁾ und anderen Hydroxosalzen durch die Untersuchung des Verlaufs der Wasserabgabe sichergestellt werden.

Für den Entwässerungsversuch wurden 0,6284 g von Präparat Nr. 13 mit 2,26 Mol H_2O auf 1 Cd eingewogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Bei 105° werden bis zur Gewichtskonstanz 0,20 Mol H_2O abgegeben. Dieses Wasser ist als anhaftende Feuchtigkeit zu bewerten, da das Präparat lediglich im leeren Exsikkator auf Ton von der Mutterlauge befreit worden war. Bei 200° wird bis zur Gewichtskonstanz insgesamt 1,01 Mol H_2O abgegeben. Gleichzeitig färbt sich das vorher weiße Präparat braun. Diese Farbänderung ist durch den Übergang der Komponente $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in CdO bedingt. Es liegt nunmehr ein Gemisch von CdO mit 2 Mol NaOH vor. Bei 300° wird noch ein geringer Verlust von 0,04 Mol H_2O beobachtet. Dann findet auch bei 400 bis 450° keine weitere Wasserabgabe mehr statt; es bleibt 1,0 Mol H_2O entsprechend 2 Mol NaOH zurück. Bei weiterer Steigerung der Temperatur tritt bereits eine gewisse Verflüchtigung von NaOH ein. Der im Schiffchen bei 450° verbleibende Rückstand wurde mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

¹⁾ R. SCHOLDER u. H. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933), 355.

Tabelle 2

Temp.	Zeit Stunden	H ₂ O mg	abgegeben Mol	H ₂ O zurück- geblieben Mol
105	2	9,6	0,200	2,06
105	2	0,2	0,004	2,06
200	2	41,8	0,868	1,19
200	2	6,2	0,129	1,06
200	2	0,4	0,008	1,05
300	2	2,0	0,042	1,01
300	2	0,0	0,000	1,01
400	2	0,4	0,008	1,00
400	2	0,0	0,000	1,00
450	2	0,0	0,000	1,00

gemischt¹⁾ und erneut eine Stunde auf 450° erhitzt. Dabei wurden noch 1,02 Mol H₂O (49,2 mg) abgegeben, gemäß der Reaktion $2\text{NaOH} + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Die Entwässerung wurde bei den angegebenen Temperaturen im scharf getrockneten Stickstoffstrom durchgeführt. Zur Kontrolle wurden jeweils sowohl Schiffchen wie Vorlage gewogen. Der Verlauf der Wasserabgabe, insbesondere die Tatsache, daß selbst bei einer Temperatur von 450° 1 Mol H₂O zurückbleibt und nur durch eine chemische Reaktion abgespalten werden kann, beweist die Richtigkeit der Konstitutionsformel $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$, da jede andere Deutung des Entwässerungsverlaufs versagt.

In einem ergänzenden Versuch wurde festgestellt, daß die Wasserabspaltung aus der Komponente $\text{Cd}(\text{OH})_2$ nach CdO schon bei 130° beginnt (Verfärbung des Präparats); sie verläuft aber bei dieser Temperatur so langsam, daß man diese immer weiter erhöhen muß, um die Reaktion in einer angemessenen Zeit zu Ende zu führen. Bei 200° dagegen verläuft sie rasch und praktisch quantitativ. Die isobare Entwässerung von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ nach CdO wurde an verschiedenen Präparaten von G. F. HÜTTIG und R. MYTYZEK²⁾ eingehend untersucht.

Es wurde auch geprüft, ob das Natriumcadmat, ohne Zersetzung zu erleiden, vom anhaftenden NaOH durch Schütteln mit einer natronalkalischen Methanollösung befreit werden kann. Selbst bei Verwendung von Methanol, das an NaOH 4 n war (Zimmertemperatur), erlitt der Hydroxokomplex weitestgehende Zersetzung. Ein Präparat mit der Na-Verhältniszahl 2,27 ging bei 15stündigem Schütteln auf 0,85, bei weiterem 12stündigem Schütteln mit frischer NaOH-Methanolösung auf 0,52 Na zurück.

¹⁾ Vgl. H. MENZEL u. E. v. SAHR, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43 (1937), 112.

²⁾ G. F. HÜTTIG u. R. MYTYZEK, Z. anorg. allg. Chem. 190 (1930), 353.

Das System $\text{CdO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ bei 100°

In einem Rundkolben aus Feinsilber, der mit Silberrührer und Rückflußkühler ausgestattet war, wurde gut kristallisiertes, hexagonales Cadmiumhydroxyd (3 g) (Darstellung vgl. S. 271) mit 20 bis 50%iger Natronlauge (250 cm^3) bei einer Temperatur von $100,0^\circ$ im Thermostaten ins Gleichgewicht gebracht. Die Gleichgewichtseinstellung war stets schon nach 24 Stunden erreicht, wie die Prüfung auf Konstanz nach weiteren 24 Stunden zeigte. Die Zusammensetzung der Lösung wurde nach Beendigung des Versuchs in Gewichtsprozenten ermittelt. Die Art des Bodenkörpers konnte schon im Mikroskop sicher erkannt werden.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengestellt. Die unter a aufgenommenen Werte sind nach 24stündiger Versuchsdauer ermittelt, die b-Werte nach 48 Stunden.

Tabelle 3

Nr.	g NaOH in 100 g Lösung	mg CdO	n-NaOH ¹⁾	Millimol CdO ¹⁾ in 1 Liter Lsg.	Bodenkörper
17a	22,7	18,3			$\text{Cd}(\text{OH})_2$
17b	22,7	18,4	6,8	1,72	„
18a	30,0	37,8			„
18b	30,0	37,7	9,6	3,74	„
19a	36,3	65,9			„
19b	36,3	65,6	12,1	6,84	„
20a	39,4	92,0			„
20b	39,4	92,5	13,5	9,86	„
21a	40,4	100,0			„
21b	40,4	100,7	13,9	10,81	„
22a	42,3	89,2			$\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$
22b	42,3	89,5	14,8	9,73	
23a	46,3	51,2			„
23b	46,3	51,5	16,6	5,75	„
24a	50,0	25,2			„
24b	50,0	26,5	18,4	3,03	„

In 20—40%iger Natronlauge (Nr. 17—21) ist bei 100° das in gut ausgebildeten, 6seitigen Platten kristallisierende $\text{Cd}(\text{OH})_2$ Bodenkörper. Bei 42,3%iger Natronlauge ergab sich schon im Mikroskop ein völlig anderes Bild. Als Bodenkörper tritt nunmehr $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ auf, entweder in Form aggregierter Kristallnadeln (Nr. 22) oder (Nr. 23 und 24) feinteilig ohne deutlich erkennbare Kristallform. Die Boden-

¹⁾ Aus den Werten von Spalte 1 errechnet unter Verwendung der in GMELIN, Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl., Band Natrium, S. 220 angegebenen Dichten für NaOH-Lösungen bei 100° .

körper 22—24 wurden analysiert. Die Ergebnisse sind unter Nr. 22—24 in Tabelle 1 aufgenommen.

Analysen-Methode. Eine abgewogene Menge des Bodenkörpers wurde mit soviel Wasser einige Zeit erhitzt, daß die durch Hydrolyse entstehende NaOH-Lösung etwa $\frac{1}{10}$ n war. Das ausgeschiedene $\text{Cd}(\text{OH})_2$ wurde abfiltriert, das Filtrat mit $\frac{n}{10}$ -HCl titriert (Mischindikator Methylrot-Methylenblau)¹⁾.

Für die Cadmiumbestimmung wurde der Bodenkörper in der eben ausreichenden Menge Schwefelsäure heiß gelöst und in dieser Lösung Cd nach G. SPACU u. I. DICK²⁾ als Dipyridinrhodanid bestimmt.

In Abb. 1 sind die Löslichkeitskurven der beiden bei 100° auftretenden Bodenkörper $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Kurve AB) und $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ (Kurve BC) wiedergegeben. Die Löslichkeit von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ steigt mit zunehmender Laugenkonzentration an, während die Löslichkeit des Na-Cadmats, wie zu erwarten, mit steigender NaOH-Normalität abnimmt. Der Schnittpunkt der beiden Kurven (B) liegt bei der Laugenkonzentration 14,2 n, bei der die beiden festen Phasen koexistent sind.

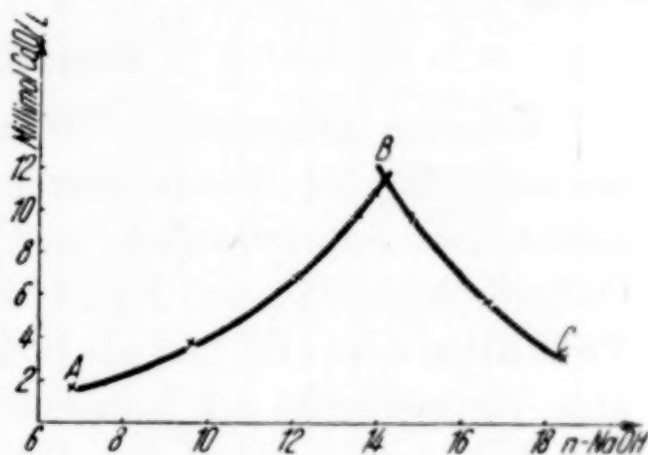


Abb. 1. Das System $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -NaOH bei 100°

Vergleicht man das Verhalten von Zinkhydroxyd³⁾ und Cadmiumhydroxyd gegenüber Natronlauge verschiedener Konzentration, so ergibt sich prinzipiell das gleiche Bild: Die Löslichkeit steigt mit der Laugenkonzentration an, solange MeO bzw. $\text{Me}(\text{OH})_2$ als Bodenkörper vorhanden sind. Bei einer bestimmten NaOH-Normalität tritt Umwandlung dieser Bodenkörper in ein Na-hydroxo-Metallat ein; die Löslichkeit dieses Na-Salzes nimmt mit steigender Laugenkonzentration ab. Andererseits ergeben sich graduell sehr beträchtliche Unterschiede, wenn man die Systeme $\text{ZnO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CdO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ etwa bei 100° vergleicht. Beim Zn treten als stabile Bodenkörper in Laugen von 100° nur ZnO und $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ auf, beim Cd dagegen $\text{Cd}(\text{OH})_2$ und $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$. Die Umwandlung von ZnO in Monozinkat tritt erst in 18,8 n-Lauge ein, während $\text{Cd}(\text{OH})_2$ schon bei einer Normalität von 14,2 in Dinatriumcadmat übergeht. Ganz gewaltig sind schließlich die Unterschiede in der

¹⁾ Vgl. Z. analyt. Chem. **99** (1934), 427.

²⁾ G. SPACU u. I. DICK, Z. analyt. Chem. **73** (1928), 279.

³⁾ R. SCHOLDER u. G. HENDRICH, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 76.

Löslichkeit: 1 Liter 11,2 n-NaOH löst 2,15 Mol ZnO, dagegen nur 0,0054 Mol $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit des Hydroxyds erheblich größer ist als die des Oxyds.

Für die Analyse der Lösungen von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in NaOH wurden etwa 3 g zur Bestimmung der NaOH-Konzentration und 30–50 g für die Cadmiumbestimmung abgewogen. Aus der stark verdünnten, mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung wurde das Cadmium als CdS gefällt und zur Wägung in CdSO_4 übergeführt. Für die Bestimmung des NaOH-Gehaltes wurde die Einwaage in eine definierte Menge 0,5 n-Schwefelsäure eingetragen und der Überschuß an Säure mit n/10-NaOH zurücktitriert. Die für die Auflösung des in der Lösung enthaltenen Cadmiumhydroxyds verbrauchte n/5-Schwefelsäure wurde berücksichtigt.

Versuche bei 80°

Einzelne präparative Versuche zur Darstellung von Natriumcadmat, die bei Temperaturen unter 100° durchgeführt wurden, machten es wahrscheinlich, daß bei einer Temperatur um 80° außer Cadmiumhydroxyd und $\text{Na}[\text{Cd}(\text{OH})_2]$ Natriumcadmate mit einem Verhältnis $\text{Na} : \text{Cd} > 2$ als Bodenkörper stabil sind. Es wurde daher eine Versuchsreihe mit Laugenkonzentrationen zwischen 12 und 22 n bei 80,0° durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein größerer Vorrat 50%iger Natronlauge hergestellt, die nach längerem Stehen durch Filtration vom ausgeschiedenen Natriumcarbonat befreit wurde. Durch Verdünnen mit H_2O oder einer Lösung von 10 g Cadmiumacetat in H_2O wurden die verschiedenen NaOH-Normalitäten erhalten. Bei einer Reihe von Versuchen wurde statt Cadmiumacetat grob kristallines $\text{Cd}(\text{OH})_2^1$ (5–8 g) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Silberrundkolben mindestens 15 Stunden, in einzelnen Fällen bis zu 50 Stunden bei 80° (Thermostat) gerührt, der abfiltrierte Bodenkörper auf Ton im leeren Exsikkator von Mutterlauge befreit und im Filtrat die NaOH-Endnormalität durch Titration bestimmt.

Die Versuche sind in Tabelle 4 (Nr. 25–47) zusammengestellt; die mit * versehenen sind mit grobkristallinem $\text{Cd}(\text{OH})_2$ als Ausgangsstoff durchgeführt; bei den übrigen wurde durch Zugabe einer Cadmiumacetatlösung sehr feinteiliges $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in der Lauge selbst erzeugt. Es ergibt sich nach Einstellung des Gleichgewichts, daß mit steigender Laugenkonzentration nacheinander 4 Bodenkörper auftreten, nämlich $\text{Cd}(\text{OH})_2$ und drei Na-Cadmate mit dem Verhältnis $\text{Cd} : \text{Na} = 1 : 2$ bzw. 2,5 bzw. 3. Sie enthalten außerdem noch anhaftendes Natriumhydroxyd; der Übergang von einem Bodenkörper zum andern ist

¹⁾ Vgl. S. 271.

Tabelle 4

Nr.	End- normalität NaOH	Bodenkörper			
		% CdO	% Na ₂ O	% H ₂ O	Cd : Na : H ₂ O
25	12,1	73,20	4,15	22,65	1 : 0,24 : 2,21
26	14,1	67,52	5,94	26,54	1 : 0,37 : 2,80
27	14,5	67,00	5,35	27,47	1 : 0,33 : 2,92
28	14,7	67,25	6,63	26,12	1 : 0,41 : 2,78
29	14,7	48,47	22,60	28,93	1 : 1,93 : 4,25
30	14,7	46,80	22,94	30,26	1 : 2,03 : 4,61
31	14,7	48,58	22,60	24,82	1 : 2,27 : 3,64
32	15,0	51,60	27,92	20,48	1 : 2,24 : 3,05
33*	15,0	82,20	2,30	15,50	1 : 0,12 : 1,34
34*	15,2	53,20	26,37	20,43	1 : 2,05 : 2,74
35*	15,4	51,00	27,66	21,34	1 : 2,25 : 2,98
36*	15,5	45,20	28,40	26,20	1 : 2,60 : 4,19
37	15,5	44,60	28,20	27,20	1 : 2,62 : 4,35
38	16,5	44,88	28,60	26,52	1 : 2,64 : 4,21
39*	16,6	44,20	28,05	27,75	1 : 2,63 : 4,48
40*	17,4	44,54	28,62	26,48	1 : 2,66 : 4,30
41	18,4	44,60	28,68	26,72	1 : 2,66 : 4,27
42	18,8	39,40	30,84	29,76	1 : 3,24 : 5,38
43	19,0	39,40	31,05	29,55	1 : 3,27 : 5,35
44	19,4	39,30	31,28	29,42	1 : 3,30 : 5,34
45	20,0	39,08	31,88	29,04	1 : 3,38 : 5,30
46*	21,2	39,55	31,98	28,47	1 : 3,35 : 5,13
47*	22,0	39,98	31,40	28,62	1 : 3,25 : 5,10

trotzdem völlig eindeutig zu erkennen, zumal die Änderung jedesmal innerhalb eines sehr kleinen Normalitätsintervalls von NaOH festgelegt werden konnte. Beim Übergang von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ nach Dinatriumcadmat zeigt sich ein Unterschied zwischen dem grobkristallinen und dem feindispersen, frisch gefällten $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Für letzteres liegt der Umwandlungspunkt genau bei der NaOH-Normalität 14,7, die in Versuch 28 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, bei 29 überwiegend $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ und bei 30 und 31 ausschließlich das Na-Salz lieferte. Bei Verwendung des kristallisierten $\text{Cd}(\text{OH})_2$ dagegen findet die Umwandlung in Cadmat erst bei einer etwas höheren NaOH-Normalität (15,2 in Versuch 34) statt; bei 15,0 n (Versuch 33) ändert sich das kristallisierte $\text{Cd}(\text{OH})_2$ noch nicht. Daß das aus Cadmiumacetatlösung ausgefällte $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in sehr feiner, mikroskopisch amorpher Form vorliegt, zeigt sich auch in der abnorm hohen Adsorption von NaOH, die bei Versuch 28 0,4 Mol beträgt, beim kristallisierten dagegen bei praktisch gleicher Laugenkonzentration nur 0,1 Mol (Versuch 33). Das entstehende Dinatriumcadmat ist gut kristallisiert, teilweise (Versuch 34 und 35) sogar grobkristallin, filtriert vorzüglich und wird auf dem auf 60° vorgeheizten Tonteller sehr schnell trocken. Das Existenzgebiet des Dinatriumcadmats ist sehr

schmal (14,7—15,4 n); bei der Normalität 15,5 tritt ein neuer, sehr viel feiner kristallisierender Bodenkörper mit 2,5Na auf 1Cd auf (Versuch 36—41). Beim Übergang von 18,4 auf 18,8 n endlich ändert sich die Na-Zahl erneut sprunghaft. Bodenkörper ist nunmehr ein Trinatriumcadmat von äußerst feinkristalliner Form, das beim Abnehmen von der Glasfilterplatte Fäden zieht. Daß die Steigerung des Na-Gehaltes nicht etwa durch in erhöhtem Maße anhaftende höherkonzentrierte Lauge bedingt ist, beweist die sprunghafte Änderung der Na-Zahl zwischen Versuch 41 und 42, die dann trotz weiterer Erhöhung der Laugenkonzentration von 18,8 n auf 22,0 n (Versuch 47) praktisch gleich bleibt. Bei der Isolierung der Bodenkörper aus einer derart konzentrierten Lauge ist es unerlässlich, den Tonteller auf 70—80° vorzuwärmen und die Substanz in dünnster Schicht aufzutragen, damit die Mutterlauge weitestgehend vom Tonteller schon aufgenommen ist, bevor $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert.

Die angegebenen Wassergehalte sind meist als Differenz zu 100% errechnet. Die Präparate enthalten, da sie nur auf Ton unter Luftabschluß getrocknet sind, noch ziemliche Mengen Feuchtigkeit. Das Trinatriumcadmat (Präparat Nr. 36) enthält nach dem Trocknen über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz noch 3,7 Mol H_2O , es kommt ihm daher in diesem Zustand die Formel $\text{Na}_3[\text{Cd}(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ zu; 0,15 Mol H_2O sind durch das anhaftende NaOH bedingt. Von den insgesamt über H_2SO_4 abgegebenen 1,54 Mol H_2O dürfte 1 Mol H_2O noch Hydratwasser sein, der Rest Feuchtigkeit. Das Na-Cadmat mit $2\frac{1}{2}\text{Na}$ auf 1Cd (Präparat Nr. 36) gab über H_2SO_4 1,57 Mol H_2O ab. Es entspricht wasserfrei der Formel $\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{NaOH}$ und enthält vor der Trocknung noch 1 (eventuell $1\frac{1}{2}$) Mol H_2O . Diese beiden Cadmate sind sehr hygroskopisch und werden an der Luft rasch schmierig. Die Verbindung $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ kristallisiert bei 100° (Tabelle 1, Nr. 22—24) wasserfrei. Nach den bei den Versuchen 30—35 sich ergebenden sehr viel höheren H_2O -Werten ist es immerhin möglich, daß bei 80° ein 1- oder 2-Hydrat vorliegt; über H_2SO_4 wird das über 2—2,3 Mol hinausgehende Wasser abgegeben.

Hexahydroxo-cadmate des Strontiums und Bariums

Es gelingt, Cadmate des Strontiums und Bariums durch Umsetzung von in konzentrierter Natronlauge aufgeschlämmtem $\text{Cd}(\text{OH})_2$ mit $\text{Sr}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ darzustellen. 250—400 g NaOH werden in 400 cm³ Wasser gelöst und mit 30 g festem $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] versetzt (Silberrundkolben, Rückflußkühler, Rührer).

Die Temperatur wird dabei auf 90—100° gehalten. Die vom Ungelösten abfiltrierte, bei 90—100° mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ [$\text{Sr}(\text{OH})_2$] gesättigte Lösung wird zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe einer Lösung von 5 g Cadmiumacetat in 10 cm³ Wasser wird unter Rühren 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei geht das anfänglich flockige Cadmiumhydroxyd in einen schweren, kristallinen Bodenkörper über. Dieser wird abfiltriert und auf Ton im leeren Exsikkator getrocknet.

Tabelle 5

Nr.	% CdO	% BaO(SrO)	% Na ₂ O	% H ₂ O ber.	Cd : Ba(Sr) : Na : H ₂ O
48	25,54	62,60	1,08	10,78	1 : 2,05 : 0,18 : 3,01
49	25,72	61,68	1,19	11,41	1 : 2,01 : 0,19 : 3,17
50	29,76	50,38	1,49	18,37	1 : 2,10 : 0,21 : 4,40
51	30,50	51,50	1,34	16,66	1 : 2,10 : 0,18 : 3,89
52	29,17	47,15	2,00	21,68	1 : 2,00 : 0,28 : 5,30

Aus den in Tabelle 5 wiedergegebenen Analysenresultaten ersieht man, daß die Bariumverbindung die Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 2\text{BaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hat (Versuch Nr. 48 und 49). Das Strontiumcadmat (Versuch 50—52) unterscheidet sich von der Bariumverbindung nur durch einen etwas höheren und schwankenden Wassergehalt. Wir glauben kaum, daß hier besondere Hydrate vorliegen. Der Mehrgehalt an Wasser dürfte durch anhaftendes Strontium- und Natriumhydroxyd und nicht ganz zureichende Trocknung bedingt sein. Die beiden Verbindungen sind als Hexahydroxosalze zu formulieren, im Falle des Bariumsalzes: $\text{Ba}_2[\text{Cd}(\text{OH})_6]$. Das Bariumsalz kristallisiert in Form rhombischer Platten; gelegentlich treten auch andere Kristalltrachten auf. Das Sr-Salz zeigt gut ausgebildete, sechseitige Platten. Bei den von R. SCHOLDER und H. WEBER¹⁾ dargestellten Erdalkali-Zinkaten wurde ebenfalls der Typ des Hexahydroxo-Salzes gefunden. Außerdem existieren beim Zink auch Tetrahydroxo-Zinkate des Strontiums und Bariums.

Natrium-bromo-hydroxo-cadmat

Wir versuchten das Hydroxyl als Ligand im komplexen Anion partiell durch Halogen zu ersetzen²⁾, um so Übergangstypen zwischen Halogeno- und Hydroxosalzen des Cadmiums zu gewinnen, wie sie vom 4wertigen Platin schon lange bekannt und für die Konstitutionsauffassung der Platinate von besonderer Bedeutung sind. Die Ver-

¹⁾ R. SCHOLDER u. H. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933), 362.

²⁾ Vgl. R. SCHOLDER, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 209.

suche wurden derart durchgeführt, daß Cadmiumhydroxyd in natriumhalogenidhaltiger Lauge längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt wurde. Die Versuche mit Zusatz von Natriumjodid blieben ohne Erfolg. Als Bodenkörper bildete sich lediglich das reine Hydroxosalz $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$. Einige Versuche mit NaCl lieferten ein zumindest unsicheres Ergebnis. Der Bodenkörper enthielt zwar bei der höchstmöglichen NaCl-Konzentration auf 1 Cd 0,18 Cl; da aber mit maximaler Konzentration der Natronlauge an NaCl gearbeitet wurde, ist der Chlorgehalt ziemlich sicher nur durch eine Verunreinigung mit NaCl bedingt. Dagegen gelang es mit NaBr eine Verbindung zu erhalten, die auf 1 Cd 2 Na und 0,25 Br enthält. Die Versuche sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

Nr.	Zugegeben g NaBr	% Cd	% Na	% Br	% H_2O	Cd : Na : Br : H_2O
53	60	43,00	17,88	8,03	18,67	1 : 2,03 : 0,26 : 2,71
54 ¹⁾	100	45,27	18,65	8,06	14,34	1 : 2,01 : 0,25 : 1,98
55	120	45,64	18,70	8,40	14,19	1 : 2,00 : 0,26 : 1,94
56 ¹⁾	200	43,80	18,90	9,50	13,60	1 : 2,11 : 0,31 : 1,94

Zu einer aus 400 g NaOH und 400 cm³ H₂O hergestellten Lauge wurden 60–120 g Natriumbromid und anschließend 10 g Cadmiumacetat in wenig Wasser zugegeben. Nach mehrstündigem Kochen wurde ein in vielfach aggregierten Prismen kristallisierender Bodenkörper erhalten, dessen Kristallform von der des $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ durchaus verschieden war. Unabhängig von der zugesetzten Natriumbromidmenge wurde stets auf 1 Cd 0,25 Br gefunden. In Versuch Nr. 56 wurde eine verdünntere Lauge (400 g NaOH, 600 cm³ H₂O) verwendet, um möglichst viel NaBr (200 g) darin aufzulösen. Die gefundene Verhältniszahl Cd : Br = 1 : 0,30 zeigt, daß auch bei dieser hohen Natriumbromidkonzentration nicht mehr als 0,25 Br (0,05 sind anhaftend) aufgenommen werden.

Die bromhaltige Verbindung wird am besten durch die Formel $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_{3,75}\text{Br}_{0,25}]$ wiedergegeben. Nach den mit stark wechselnder NaBr-Konzentration durchgeführten Versuchen handelt es sich um ein exakt definiertes Bromo-Hydroxosalz; ein allerdings kleiner Teil des Hydroxyls ist durch Br substituiert.

¹⁾ Nr. 54: 14,34% H₂O; 0,40% CO₂. Nr. 56: 13,60% H₂O; 0,70% CO₂ analytisch bestimmt.

Darstellung von kristallisiertem $\text{Cd}(\text{OH})_2$ und CdO

Nach A. DE SCHULTEN¹⁾ erhält man gut kristallisiertes Cadmiumhydroxyd, wenn man CdJ_2 in siedender hochkonzentrierter Kalilauge löst und die klare Lösung mit Wasser verdünnt. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ scheidet sich dann in Form hexagonaler Plättchen ab. Diese Darstellung ist insofern unbefriedigend, als in Abhängigkeit von der Verdünnung mit H_2O und von der Temperatur die Gefahr besteht, daß das Cadmiumhydroxyd nicht schön kristallisiert, sondern feinteilig zur Ausscheidung gelangt. Diese Erfahrung machte schon I. PIATER²⁾. Wir versuchten, entsprechend dem Natriumsalz ein Kaliumcadmat herzustellen. Gibt man zu einer siedenden Lösung von 1000 g KOH (85%ig) in 450 cm³ Wasser eine Lösung von 30 g Cadmiumacetat in 50 cm³ Wasser, so fällt zunächst flockiges weißes $\text{Cd}(\text{OH})_2$ aus. Kocht man die Aufschlämmung etwa eine Stunde im Silberkolben am Rückflußkühler, so wandelt sich dieses flockige $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in schweres, grobkristallines, schwarzes Cadmiumoxyd um. Dieses wurde abfiltriert, erst mit heißer Lauge, dann mit heißem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen ergab die Analyse 99,85% CdO . Man kann durch Verwendung größerer Mengen Cadmiumacetat auf diese Weise beliebige Mengen dieses grobkristallinen Cadmiumoxyds bekommen, dessen Darstellung bisher in der Literatur kaum beschrieben wurde. Wendet man an Stelle von Cadmiumacetat käufliches braunes CdO an, so beobachtet man zwar eine Dunkelfärbung des Bodenkörpers. Das schöne schwarze, gut kristallisierte CdO erhält man auf diese Weise jedoch nicht.

Aus dem Filtrat vom schwarzen CdO kristallisiert beim Erkalten Cadmiumhydroxyd in den von A. DE SCHULTEN beschriebenen hexagonalen Plättchen aus. Man läßt dabei die KOH-Lösung nicht unter 50° abkühlen, damit sich nicht gleichzeitig mit $\text{Cd}(\text{OH})_2$ kristallisiertes KOH-Hydrat abscheidet. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ wird abfiltriert, mit Lauge und heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab 87,70% CdO , ber. 87,60%. Die Ausbeute beträgt beim obigen Ansatz etwa 8 g. Will man nicht gleichzeitig das schwarze kristallisierte CdO , sondern nur $\text{Cd}(\text{OH})_2$ darstellen, so kann man an Stelle von Cadmiumacetat ebenso gut vom braunen CdO ausgehen. Die Verwendung des Jodids, wie sie A. DE SCHULTEN angibt, ist keineswegs notwendig. Man kann zur Darstellung des kristallisierten

¹⁾ A. DE SCHULTEN, Compt. rend. 101 (1885), 72.

²⁾ I. PIATER, Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928), 321.

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ auch nur 50%ige Kalilauge verwenden. In diesem Fall ist allerdings die Ausbeute geringer (bei Anwendung von 1000 g KOH 4 g). Als Bodenkörper entsteht bei dieser KOH-Konzentration beim Kochen am Rückflußkühler bei Verwendung von Cadmiumacetat nicht schwarzes CdO , sondern flockiges $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Beim Kochen mit 50%iger Natronlauge dagegen wandelt sich sowohl das käufliche, braune wie das kristallisierte schwarze CdO in Natriumcadmat um. Dagegen verhalten sich die beiden Oxydformen gegenüber 30%iger siedender Natronlauge verschieden. Das braune Oxyd geht dabei in sehr feinkristallines $\text{Cd}(\text{OH})_2$ über, während sich das schwarze CdO nicht verändert. Die Versuche beweisen gleichzeitig, daß ein Kaliumcadmat nicht auf dieselbe Weise erhalten werden kann wie das Na-Salz. Die aus der heißen KOH-Lösung sich abscheidenden Kristalle wurden auch einmal ohne vorheriges Waschen auf Ton getrocknet. Dabei ergab sich auf 1 Cd nur 0,23 Kalium, das als KOH dem kristallisierten $\text{Cd}(\text{OH})_2$ anhaftet. Die Lösung von CdO bzw. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in hochkonzentrierter Kalilauge enthält zweifellos das Cadmium ebenfalls als Cadmat gelöst. Mit dieser Lösung ist jedoch nicht ein kristallisiertes Cadmat, sondern je nach Konzentration und Temperatur CdO oder $\text{Cd}(\text{OH})_2$ als Bodenkörper im Gleichgewicht.

Versuche zur Darstellung eines Natrium-Merkurats

Nach G. FUSEYA¹⁾ steigt die Löslichkeit von HgO in verdünnter Natronlauge bei 25° von 0,23 Millimol HgO /Liter (50,7 mg) in Wasser auf 0,31 Millimol (66,9 mg) in 2,09 n-NaOH an. G. FUSEYA gibt allerdings in der Veröffentlichung 23,4 bzw. 30,9 Millimol/Liter an. Aus den beigefügten analytischen Daten ergibt sich jedoch, daß bei der Umrechnung auf Millimol ein Fehler um 2 Dezimalen unterlaufen ist. Auch A. STOCK, F. GERSTNER und H. KÖHLE²⁾ fanden in 5- bzw. 10%iger Kalilauge bei 30° eine starke Löslichkeitserhöhung gegenüber Wasser. Außerdem bestimmten schon früher R. SCHICK³⁾ und G. A. HULETT⁴⁾ die Löslichkeit von gelbem und rotem HgO in Wasser. R. SCHICK³⁾ fand bei 100° für gelbes HgO 410 mg, für rotes HgO 380 mg/Liter. Der von A. STOCK in 5%iger Kalilauge gefundene Wert 57 mg/Liter stimmt mit dem von FUSEYA für Natronlauge im gleichen Konzentrationsbereich ermittelten Wert gut überein.

¹⁾ G. FUSEYA, Amer. Chem. Soc. **42** (1920), 368.

²⁾ A. STOCK, F. GERSTNER, H. KÖHLE, Naturwiss. **20** (1932), 954.

³⁾ R. SCHICK, Z. physik. Chem. **42** (1903), 155.

⁴⁾ G. A. HULETT, Z. physik. Chem. **37** (1901), 400.

Dagegen weicht der für 10%ige Kalilauge von Stock gefundene Wert 145 mg/Liter außerordentlich stark von dem entsprechenden Wert von FUSEYA (2,09 n-NaOH: 66,9 mg) ab. Der Unterschied kann keinesfalls auf die Temperaturdifferenz von 5° zurückgeführt werden. Sowohl G. FUSEYA wie A. Stock erklären die mit der Laugenkonzentration ansteigende Löslichkeitserhöhung von HgO durch den ganz schwach sauren Charakter von HgO bzw. durch Mercuratbildung.

Wir versuchten, ein dem Natriumhydroxocadmat entsprechendes Mercurat präparativ herzustellen. Zu diesem Zweck wurde in 1000 cm³ siedende 50%ige Natronlauge eine Lösung von 10 g Hg(NO₃)₂ in 15 cm³ H₂O zugetropft. Dabei entstand sofort ein roter Niederschlag von HgO. Die Versuche mußten im Glasgefäß durchgeführt werden, da in Silber eine starke Verfärbung nach schwarz durch ausgeschiedenes Quecksilber eintrat. Nach etwa 1/2stündigem Kochen wurde die Natronlauge heiß abfiltriert. Beim Erkalten schied sich in gut ausgebildeten Nadeln kristallisierendes rotes HgO ab. Es gelang also nicht, auf diesem Wege das gesuchte Natriummercurat darzustellen. Ebenso führten eine Reihe weiterer Versuche, die unter Änderung von Laugenkonzentration und Temperatur durchgeführt wurden, nicht zum Ziel. Dieser Mißerfolg erklärt sich durch die außerordentliche Instabilität des für die Bildung des gesuchten Hydroxosalzes notwendigen hypothetischen Quecksilber(II)-hydroxyds. Wir hatten gehofft, daß diese bisher nicht bekannte Verbindung durch Komplexbildung mit NaOH stabilisiert würde. Demgegenüber ergibt sich, daß man Quecksilber(II)-oxyd aus siedender 50%iger Natronlauge umkristallisieren und so aus Lösung gut kristallisiertes HgO darstellen kann. Die Ausbeute aus 1000 cm³ 50%iger Natronlauge betrug 1,8 g HgO. Die Löslichkeit von HgO in hochkonzentrierter heißer Lauge wurde analytisch bestimmt: 1 Liter 18,8 n-NaOH (49,8%ig) lösen bei Siedetemperatur (142°) 2,1 g HgO.

Bei früheren Untersuchungen über die Darstellung von Plumbiten¹⁾ hatte sich ergeben, daß infolge des leichten Übergangs von Pb(OH)₂ nach PbO die Darstellung eines reinen Natriumhydroxoplumbits nur unter extremen Bedingungen möglich ist; dagegen konnten sehr gut kristallisierte gemischte Halogenhydroxoplumbite erhalten werden. Es wurde daher auch mit HgO eine große Anzahl von Versuchen in der Weise durchgeführt, daß bei den verschiedensten Laugenkonzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen NaCl,

¹⁾ R. SCHOLDER u. R. PÄTSCH, Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934), 214.

NaBr und NaJ in wechselnder Menge vor Zugabe der $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung der verwendeten Natronlauge zugesetzt wurden. Bei Zugabe von NaCl wurde stets wie bei der reinen Lauge aus dem Filtrat nur kristallisiertes HgO erhalten. Setzt man dagegen der konzentrierten Natronlauge NaBr bzw. NaJ zu und läßt dann konzentrierte $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zutropfen, so erhält man aus der nach halbstündigem Kochen abfiltrierten Lösung beim Erkalten eine gelbgrüne Kristallisation von aggregierten, feinen Nadelchen in geringer Ausbeute. Die Kristallisation fällt nur dann rein an, wenn von vornherein völlig carbonatfreie Natronlauge verwendet wird, da sonst der feinkristalline Niederschlag stets erhebliche Mengen Carbonat enthält. Die Analyse der feinen Nadelchen ergibt die Zusammensetzung $2\text{HgO} \cdot \text{NaBr}$ bzw. $2\text{HgO} \cdot \text{NaJ}$.

Zur Darstellung wurden 500 cm^3 50%ige carbonatfreie Natronlauge nach Zugabe von 90 g Natriumjodid zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung von 2 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 3 cm^3 Wasser versetzt. Dabei tritt zunächst eine Trübung und Schwarzfärbung der Lösung ein. Es wurde daher heiß filtriert und zum siedenden klaren Filtrat (Rückflußkühler, Rührer) erneut eine Lösung von 10 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 10 cm^3 Wasser zugetropft. Beim Eintropfen entsteht zuerst eine weiße Fällung, die sich anfänglich rasch wieder auflöst und beim weiteren Zugeben der Quecksilbersalzlösung einen hellgelben Bodenkörper liefert. Es wird heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat $2\text{HgO} \cdot \text{NaJ}$ aus (Gefunden: 65,57% Hg, 5,27% Na, 21,50% J; $\text{Hg} : \text{J} : \text{Na} = 1 : 0,52 : 0,70$). Der durch direkte Umsetzung erhaltene gelbe Bodenkörper hat ebenfalls die Zusammensetzung $2\text{HgO} \cdot \text{NaJ}$ (Gefunden: 68,00% Hg, 4,13% Na, 21,74% J; $\text{Hg} : \text{J} : \text{Na} = 1 : 0,51 : 0,53$). Die Verbindung kann nicht mit Wasser gewaschen werden, da sie sich ziemlich schnell zersetzt.

Eine sehr große Anzahl von Versuchen wurde mit Zusatz von Natriumbromid durchgeführt. Trotz weitgehendster Abänderung der Versuchsbedingungen schied sich aus dem Filtrat beim Erkalten stets dieselbe Verbindung ($2\text{HgO} \cdot \text{NaBr}$) ab. Zur Darstellung gibt man zu 1000 cm^3 50%iger Natronlauge 20–200 g NaBr und 10 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in wenig Wasser gelöst. Man erhitzt das Gemisch einige Zeit zum Sieden und filtriert heiß von überschüssigem HgO ab. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten die Verbindung aus (gefunden: 72,20% Hg, 14,66% Br, 4,70% Na; $\text{Hg} : \text{Br} : \text{Na} = 1 : 0,51 : 0,56$).

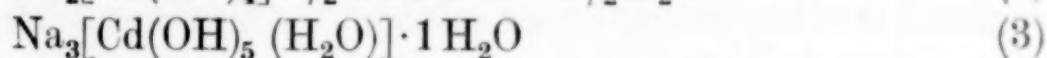
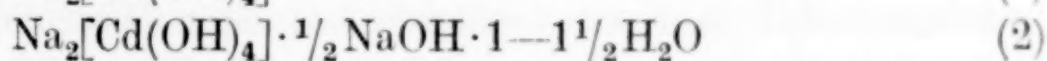
Geht man mit der NaBr-Konzentration an die durch dessen Löslichkeit in konzentrierter Natronlauge gegebene Grenze heran, so

erhält man auch hier wie bei den Versuchen mit Jodid als Bodenkörper beim Kochen am Rückflußkühler nicht rotes HgO , sondern gelbgrünes $2\text{HgO} \cdot \text{NaBr}$. Die Kristallform der beiden Verbindungen ist gleich.

Auch die Darstellung eines Natriumhalogenohydroxomercurats gelang also nicht, da sich stets die schwer lösliche Verbindung $2\text{HgO} \cdot \text{NaBr}$ bzw. NaJ bildete, über deren Konstitution zunächst nichts ausgesagt werden kann. Sicher erscheint dagegen, daß die immerhin nicht unerhebliche Löslichkeit von 2,1 g HgO in siedender 50%iger Natronlauge durch die Bildung eines Hydroxomercurats in Lösung bedingt ist, zumal die Lösung völlig farblos ist.

Zusammenfassung

1. Cadmiumhydroxyd verhält sich Laugen gegenüber im Prinzip wie Zinkhydroxyd. Es gelingt aus konzentrierten Laugen kristallisierte Cadmate darzustellen, die wie die Zinkate als Hydroxosalze aufgefaßt werden müssen. Folgende Hydroxo-Cadmate konnten isoliert werden:



Das Dinatriumcadmat (1) bildet wahrscheinlich auch ein Hydrat. Die Verbindungen (2) und (3) geben das außerhalb des Komplexes angegebene Hydratwasser über H_2SO_4 ab.

Der Verlauf der thermischen Entwässerung von $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ liefert den Beweis für die Richtigkeit der Formulierung als Hydroxosalz.

Bei der Untersuchung der Löslichkeit von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in Natronlauge steigender Konzentration bei 100° ergibt sich, daß die Löslichkeit so lange ansteigt, als $\text{Cd}(\text{OH})_2$ Bodenkörper ist. Von der Normalität 14,2 n an nimmt die Löslichkeit ab; als Bodenkörper tritt $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ auf. Versuche bei 80° lieferten außer der Verbindung (1) die kristallisierten Cadmate (2) und (3).

In der Verbindung (1) gelingt es 0,25 Mol OH durch Br zu ersetzen. Auf diese Weise wurde das Natriumbromohydroxocadmat $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_{3,75}\text{Br}_{0,25}]$ erhalten.

2. Aus hochkonzentrierter Kalilauge kann auf einfache Weise sehr gut kristallisiertes schwarzes CdO und hexagonal kristallisierendes $\text{Cd}(\text{OH})_2$ dargestellt werden.

3. Versuche zur Darstellung eines Natriummercurats analog dem Natriumcadmat schlugen fehl. Aus konzentrierter Natronlauge erhält man bei entsprechenden Versuchen lediglich gut kristallisiertes HgO . Bei Anwendung von mit Alkalihalogenid versetzter, konzentrierter Natronlauge wurden die beiden Verbindungen $2\text{HgO} \cdot \text{NaBr}$ und $2\text{HgO} \cdot \text{NaJ}$ aufgefunden; ein Halogenhydroxomercurat wurde nicht erhalten.

4. In der Reihe Zink–Cadmium–Quecksilber ergibt sich für das Verhalten der Oxyde bzw. Hydroxyde gegenüber Laugen folgendes Bild: Das Zink zeigt stärkste Tendenz zur Bildung von Hydroxosalzen. Daher ist Zn(OH)_2 bzw. ZnO in Lauge leicht und in erheblicher Menge löslich. Dasselbe Verhalten zeigt auch CdO bzw. Cd(OH)_2 , jedoch in wesentlich schwächerem Maße. Immerhin gelingt die Isolierung von kristallisierten Natriumhydroxocadmaten. Die Löslichkeit von Cadmiumhydroxyd in überschüssiger Lauge ist außerordentlich viel kleiner als die von Zinkhydroxyd.

Beim Quecksilber beobachtet man ebenfalls eine Steigerung der Löslichkeit in Lauge gegenüber der in Wasser. Man kann daher annehmen, daß in diesen farblosen Lösungen Hydroxomercurate vorliegen. Die Isolierung einer solchen Verbindung gelang jedoch nicht, vermutlich eine Folge der Instabilität der Verbindung Hg(OH)_2 .

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1941.

Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung

4. Mitteilung¹⁾

Die Reaktionen zwischen Polythionsäuren und schwefliger Säure bzw. Thioschwefelsäure

VON HELLMUTH STAMM, OTTO SEIPOLD²⁾ UND MARGOT GOEHRING

Mit 6 Abbildungen im Text

Polythionsäuren können bekanntlich dargestellt werden durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung (WACKENRODER'sche Umsetzung) oder mit Hilfe gewisser Veränderungen, die die Thioschwefelsäure vor allem unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln oder von Katalysatoren erleidet. Die WACKENRODER'sche Umsetzung ist das Ergebnis zahlreicher Urreaktionen, an denen verhältnismäßig kurzlebige Zwischenstoffe beteiligt sind. Wenn man so komplizierte Vorgänge verstehen will, so wird man zweckmäßig versuchen, die möglichen Teilreaktionen einzeln zu betrachten.

Verschiedene Teilreaktionen der WACKENRODER'schen Umsetzung sind bereits früher von H. STAMM und Mitarbeitern ausführlich untersucht worden. Daß sich bei der Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure als Primärprodukt thioschweflige Säure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$, bildet, wie schon von F. FOERSTER und seiner Schule³⁾ angenommen wurde, haben H. STAMM und H. WINTZER⁴⁾ sowie H. STAMM und M. GOEHRING⁵⁾ bewiesen. Die Einwirkung der thioschwefligen Säure auf die Ausgangsstoffe, die Endprodukte und die als Zwischen-

¹⁾ 3. Mitteilung: H. STAMM, W. W. MAGERS und M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 184.

²⁾ D. 3.

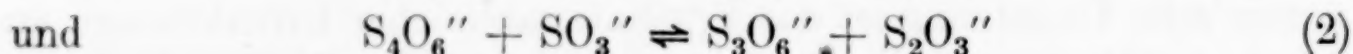
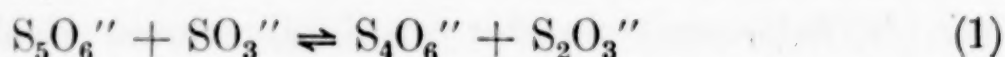
³⁾ Vgl. z. B. E. NOACK, Z. anorg. allg. Chem. **146** (1925), 239; F. FOERSTER u. A. HORNIG, Z. anorg. allg. Chem. **125** (1922), 86.

⁴⁾ H. STAMM u. H. WINTZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938), 2212.

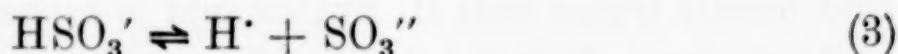
⁵⁾ H. STAMM u. M. GOEHRING, Naturwiss. **27** (1939), 317.

stoff in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit auftretende Thioschwefelsäure haben H. STAMM und M. GOEHRING¹⁾, zum Teil zusammen mit W. W. MÄGERS²⁾, untersucht. Es ist nun eine alte Erfahrung³⁾, daß einmal gebildete Polythionsäuren sich bei Gegenwart von überschüssigem Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff oder von Thioschwefelsäure weiter verändern können.

Gut bekannt ist z. B. die Reaktion zwischen Sulfiten und Polythionationen in alkalischem und in neutralem Medium. A. COLEFAX⁴⁾ hat gefunden, daß (überschüssiges) Sulfit Pentathionat und Tetrathionat rasch und vollständig zu Trithionat abbaut. Auf diesen Reaktionen beruht ja bekanntlich die Methode zur Bestimmung von Polythionsäuren durch „Sulfitabbau“, wie sie durch F. RASCHIG⁵⁾ und besonders durch A. KURTENACKER⁶⁾ entwickelt worden ist. F. FOERSTER und K. CENTNER⁷⁾ haben die Kinetik des Sulfitabbaus von Penta- und Tetrathionat untersucht und gefunden, daß es sich schon bei kleinem Sulfitüberschuß um vollständig verlaufende Reaktionen zweiter Ordnung handelt, von denen der Pentathionatabbau weit schneller verläuft als der Tetrathionatabbau, während bei Anwendung von äquivalenten Mengen von Sulfit und Polythionaten sich die Gleichgewichte⁸⁾



einstellen sollen. Aus der Tatsache, daß Bisulfit mit Pentathionat und Tetrathionat viel langsamer reagiert als Sulfit, haben F. FOERSTER und K. CENTNER⁷⁾ gefolgert, daß es wohl auch in einer Bisulfitlösung die in ihr nach



enthaltenen SO_3 -Ionen seien, die unmittelbar auf die Polythionate einwirken. Über die Reaktion zwischen SO_2 und Tetrathionat bzw.

¹⁾ H. STAMM u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 413.

²⁾ H. STAMM, W. W. MÄGERS u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 184.

³⁾ Vgl. z. B. die Versuche von H. DEBUS, Liebigs Ann. Chem. **244** (1888), 76.

⁴⁾ A. COLEFAX, J. chem. Soc. London **93** (1908), 798.

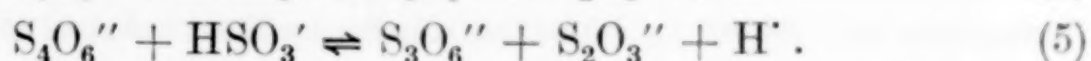
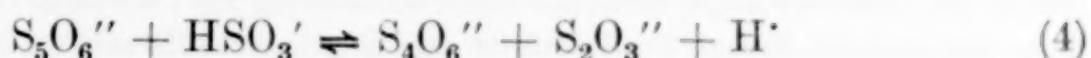
⁵⁾ F. RASCHIG, Z. angew. Chem. **33** (1920), 261.

⁶⁾ A. KURTENACKER, Z. anorg. allg. Chem. **134** (1924), 265; A. KURTENACKER u. E. GOLDBACH, Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927), 177.

⁷⁾ F. FOERSTER u. K. CENTNER, Z. anorg. allg. Chem. **157** (1926), 45.

⁸⁾ Zur Möglichkeit dieser Gleichgewichte vgl. A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **148** (1925), 43, 225.

Pentathionat in saurer Lösung haben F. FOERSTER und A. HORNIG¹⁾ eine Reihe von Beobachtungen mitgeteilt. Allerdings standen diesen Autoren im Jahre 1922 noch keine ganz zuverlässigen Methoden für die Polythionatanalyse zur Verfügung. Nach F. FOERSTER und A. HORNIG soll eine Pentathionsäurelösung bei Gegenwart von schwefliger Säure rasch in Schwefel und Tetrathionat zerfallen, während Tetrathionsäure ihrerseits von schwefliger Säure weniger stark angegriffen wird, entsprechend den Gleichungen



Eine ganze Reihe von Autoren haben untersucht, wie Thiosulfat mit Polythionaten in neutraler Lösung reagiert. A. KURTENACKER und M. KAUFMANN²⁾ fanden, daß Thiosulfat mit Trithionat im Sinne von Gleichgewicht (2) Tetrathionat bilden kann, im allgemeinen aber den Zerfall des Trithionates in wäßriger Lösung wenig beeinflußt. Der Zerfall von Tetrathionat und von Pentathionat wird, wie A. KURTENACKER und M. KAUFMANN²⁾ und ältere Autoren³⁾ feststellten, durch Thiosulfat katalytisch beschleunigt.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die Umsetzung von Polythionsäuren mit schwefliger Säure in saurem Medium ausführlich quantitativ zu untersuchen, zur Aufklärung der Reaktion der Polythionsäuren mit freier Thioschwefelsäure beizutragen und damit diejenigen Teilreaktionen der WACKENRODER'schen Umsetzung zu erfassen, bei denen als Reaktionspartner Polythionsäuren und schweflige Säure oder auch Polythionsäuren und Thioschwefelsäure eine Rolle spielen.

Anordnung der Versuche

Für unsere Versuche verwendeten wir, soweit erhältlich, analysenreine Handelspräparate und mehrfach umkristallisierte reine Kaliumpolythionate. $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$ und $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$ wurden nach später erwähnten Vorschriften dargestellt. Als Lösungsmittel diente doppelt destilliertes Wasser von einer spezifischen Leitfähigkeit von $2-5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Die Umsetzungen nahmen wir vor in einem durch Gummistopfen verschlossenen 500 cm³-Sulfierkolben aus Jenaer Glas, der mit einem KPG-Flügelrührer, einem Gaseinleitungsrohr und einem Tubus für die zur Probenahme ver-

¹⁾ F. FOERSTER u. A. HORNIG, Z. anorg. allg. Chem. **125** (1922), 138.

²⁾ A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **148** (1925), 225.

³⁾ A. COLEFAX, J. chem. Soc. London **93** (1908), 798; J. E. MACKENZIE u. H. MARSHALL, J. chem. Soc. London **93** (1908), 1729; A. SANDER, Z. angew. Chem. **28** (1915), 276.

wendete Pipette ausgestattet war. Der Kolben befand sich in einem Thermostaten, dessen Temperatur höchstens innerhalb von $0,1^\circ$ schwankte. Durch den leeren, Kolben leiteten wir zunächst etwa 10 Minuten lang Reinstickstoff, um die Luft vollständig zu verdrängen. Dann brachten wir eine gewogene Menge des betreffenden Polythionates in das Reaktionsgefäß und lösten sie in Wasser oder Natriumchloridlösung. Der Stickstoffstrom wurde abgestellt, der Kolben verschlossen und der Rührer in Gang gesetzt.

Für die Versuche mit schwefliger Säure stellten wir in einem Schliff-ERLENMEYER-Kolben, der mit Reinstickstoff gefüllt war und der sich, wie das Reaktionsgefäß, im Thermostaten befand, eine Sulfidlösung her; diese Lösung wurde mit einer bestimmten Menge 2n-Salzsäure und gegebenenfalls mit 4n-Natriumchloridlösung versetzt. Sämtliche Lösungen wurden im Thermostaten auf die Versuchstemperatur gebracht; ihre Menge war so bemessen, daß nach dem Vermischen ein Gesamtvolumen von 300 cm^3 erreicht, und daß das gesamte Reaktionsgemisch 2n an NaCl^1) wurde. Das Gemisch von Salzsäure und Sulfidlösung schwenkten wir kurz um, dann gaben wir es in einem Guß zur Polythionatlösung im Reaktionsgefäß. Wir verschlossen nun sofort wieder den Sulfierkolben.

Für die Versuche mit Thioschwefelsäure verfahren wir analog; nur wurden Thiosulfatlösung und Salzsäure nicht vor dem Eintragen in den Reaktionskolben gemischt, sondern nacheinander zugegeben.

In bestimmten Zeitabständen entnahmen wir dem Reaktionsgemisch Proben. Dazu wurde eine geeichte Pipette mit einem Gummistopfen auf den dafür vorgesehenen Tubus des Sulfierkolbens so aufgesetzt, daß die Pipette in die Flüssigkeit eintauchte; mit Reinstickstoff wurde nun eine Probe in die Pipette hineingedrückt. SO_2 -Verluste konnten durch diese Art der Probenahme weitgehend vermieden werden. Die Analyse der Proben erfolgte nach den bewährten Methoden von KURTENACKER²⁾. Wir verwendeten je 5 cm^3 Lösung für die Bestimmung der schwefligen Säure, der Thioschwefelsäure, des Säuregrades und für den Sulfidabbau; Cyanid- und Sulfidabbau führten wir mit je 10 cm^3 Lösung durch; 10 cm^3 Lösung benutzten wir für qualitative Untersuchungen. Wir titrierten mit 0,1n-Jod- und Thiosulfatlösungen. Den Säuregrad bestimmten wir nach Binden des vorhandenen Bisulfits mit neutralisiertem Formaldehyd (40%ige Lösung)³⁾ durch Titration mit 0,1n-Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator. In den Fällen, in denen im Verlaufe der Reaktion Schwefel abgeschieden wurde, entnahmen wir nur die Proben für die Sulfid- sowie die Aziditätsbestimmung einzeln dem Reaktionsgefäß; die für die Abbaumethoden notwendige Flüssigkeitsmenge wurde insgesamt entnommen und vor der weiteren Bestimmung durch ein Blaubandfilter filtriert.

¹⁾ Wir arbeiteten bei Gegenwart eines großen Überschusses von Natriumchlorid, um von einer Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Vergrößerung der Ionenkonzentration im Laufe der Umsetzung (Neutralsalzeffekt) unabhängig zu werden. Vgl. H. STAMM u. M. GOEHRING, Z. physik. Chem. Abt. A **183** (1939), 89.

²⁾ A. KURTENACKER, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, Stuttgart 1938.

³⁾ $\text{H}_2\text{CO} + \text{HSO}_3' = \text{HOCH}_2 \cdot \text{SO}_3'$.

Die Darstellung von K-penta- und -hexathionat

1. Kaliumpentathionat, $K_2S_5O_6 \cdot 1,5 H_2O$

Bei der Herstellung des $K_2S_5O_6 \cdot 1,5H_2O$ lehnten wir uns an die Vorschrift von A. KURTENACKER und W. FLUSS¹⁾ an. Da wir das Verfahren der genannten Autoren aber in verschiedenen, wie uns scheint, nicht unwesentlichen Punkten abgeändert haben, sei hier die Darstellung ausführlich beschrieben.

In einem Becherglase von 5 Liter Inhalt werden 500 g analysenreines kristallisiertes Natriumthiosulfat in 600 cm³ Wasser gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 8—10 g Arsentrioxyd in 50%iger Natronlauge; man rührt gut um und stellt das Becherglas in eine Eis-Kochsalzmischung. Wenn die Thiosulfatlösung sich auf etwa — 10° abgekühlt hat (beginnende Kristallisation), gibt man in einem Guß 800 cm³ auf — 15° abgekühlte konzentrierte Salzsäure hinzu und schüttelt gut um. Dabei scheidet sich Natriumchlorid aus, das man über eine Glasfrittennutsche (Nr. 2) absaugt. Die Saugflasche, die das Filtrat enthält, wird nach beendeter Filtration lose verschlossen und in einen etwa 25° warmen Raum gestellt. Das anfangs klare Filtrat trübt sich bald durch Abscheidung von Arsensulfid und Schwefel; nach 3—4 Tagen ist die Abscheidung vollständig. Nun wird der Niederschlag über ein Blaubandfilter abgesaugt. Dann engt man das Filtrat sofort in einem gläsernen Vakuum-Umlaufverdampfer bei 38—40° und 21 mm Hg auf 200 cm³ ein; dies dauert höchstens 1½ Stunden. Das Konzentrat wird durch Filtrieren über eine Glasfritte vom abgeschiedenen Kochsalz befreit und zeigt ein spezifisches Gewicht von 1,6. Das Filtrat versetzt man mit 100 cm³ Eisessig und kühlt es in einem 1000 cm³-Becherglas (hohe Form) unter starkem Rühren auf — 10° ab.

Inzwischen bereitet man sich eine Mischung aus 80 g Kaliumacetat (rein, geschmolzen), 250 cm³ abs. Äthylalkohol und 50 cm³ Eisessig, und zwar in folgender Weise: Man löst zunächst das Kaliumacetat in dem zum Sieden erhitzten Alkohol auf, kühlt dann unter Umschütteln bis auf Zimmertemperatur ab und fügt in dünnem Strahl — ebenfalls unter starkem Schütteln — den Eisessig hinzu. Es entsteht so ein dicker Brei von feinen Kaliumacetatkristallen.

Diesen Kristallbrei gibt man jetzt portionsweise zu der essigsäuren, auf — 10° abgekühlten Natriumpentathionatlösung, die dabei ständig lebhaft weitergerührt wird. Das Kaliumacetat geht dabei infolge seiner feinen Verteilung sofort klar in Lösung. Nach kurzer Zeit (etwa ½—1 Minute) erfolgt spontane Abscheidung des Kaliumpentathionats. Dieses wird sofort abgesaugt und zuerst mit wenigen Kubikzentimetern einer Mischung aus 2 Teilen Eisessig und 1 Teil Wasser, dann mit Weingeist und zum Schluß mit abs. Alkohol gewaschen. Schließlich wird das Präparat scharf abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Man erhält so ein sehr reines Kaliumpentathionat, das haltbar ist und sich klar in Wasser löst. Die Ausbeute beträgt etwa 80—100 g $K_2S_5O_6 \cdot 1,5H_2O$. Aus der Mutterlauge kann man durch Versetzen mit viel Alkohol weiteres Kaliumpentathionat gewinnen. Dieses Produkt ist aber höchstens 95%ig.

Will man ein grobkristallines Präparat haben, so löst man das Erstprodukt in warmer 0,5n-Salzsäure bis zur Sättigung, filtriert, wenn nötig, durch ein Blaubandfilter (Warmwassertrichter) und bringt die klare Lösung in eine auf Eis

¹⁾ A. KURTENACKER u. W. FLUSS, Z. anorg. allg. Chem. 210 (1933), 127.

gestellte Schale. Es scheiden sich sofort sternchenförmige Kristalle aus, die man absaugt und mit Alkohol wäscht. Die Ausbeute beträgt beim Umkristallisieren 50%. Aus der Mutterlauge kann man durch Versetzen mit Alkohol noch etwas Kaliumpentathionat gewinnen, das aber nur 97%ig ist, sich nicht klar in Wasser löst und auch nicht beständig ist.

2. Kaliumhexathionat, $K_2S_6O_8$

Im Anschluß an die Vorschrift von E. WEITZ und F. ACHTERBERG¹⁾ verfährt man zweckmäßig wie folgt: Man löst 90 g technisches Kaliumthiosulfat in 90 cm³ Wasser, filtriert die Lösung durch ein Faltenfilter und löst in dem klaren Filtrat 12 g analysenreines Kaliumnitrit. Diese Mischung gibt man in einem Guß in einen 3 Liter-Rundkolben, in dem sich 200 cm³ konzentrierte Salzsäure und 100 cm³ Wasser bei einer Temperatur von — 30 bis — 40° befinden und schwenkt gut um. Nach dem Zusammengeben werden die Lösungen zunächst dunkelbraun, dann unter heftiger Gasentwicklung dunkelgrün, nach einer halben Minute hellgrün, nach etwa 1½ Minuten gelb und nach 2—3 Minuten reinweiß vom abgeschiedenen Kaliumchlorid. Bis zu diesem Zeitpunkt muß kräftig geschüttelt werden. Jetzt bläst man die im Gasraum noch vorhandenen Stickoxyde mit Stickstoff fort; dann filtriert man vom Kaliumchlorid ab.

Das klare Filtrat von zwei solchen Umsetzungen wird bei einem Druck von 15—18 mm Hg und einer Temperatur von 25—30° so weit eingedampft, bis ein mäßig dicker Brei entstanden ist. Der Kristallbrei wird über eine Glasfritte abgesaugt und zunächst mit Weingeist, dann mit abs. Alkohol gewaschen. Man läßt auf einem Tonteller trocknen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 60—70 g. Das Produkt ist etwa 60%ig; der Rest ist Kaliumchlorid.

Um reines Kaliumhexathionat zu gewinnen, kristallisiert man aus 2n-Salzsäure um. Zu diesem Zweck werden 50 g Rohprodukt und 75 cm³ 2n-Salzsäure unter stetigem Umschwenken auf etwa 80° erhitzt. Es bildet sich eine klare, etwas gelbliche Lösung, die man sofort unter Umschwenken abkühlt. Das ausgeschiedene Kaliumhexathionat wird abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Es ist ein ganz schwach gelbliches voluminöses Pulver, welches sich durch geringe Reibung elektrostatisch auflädt. Die Ausbeute beträgt pro Umsetzung 20—22 g 97,5%iges Kaliumhexathionat. Das reine Präparat ist frei von anderen Polythionaten sowie von reduzierenden Substanzen und von Wasser. Es ist beständig und löst sich klar in Wasser.

Reaktionsmessungen

1. Blindversuch mit Sulfit ohne Polythionat

Um zunächst festzustellen, ob und in welcher Größenordnung unter den oben angegebenen Bedingungen Verluste an Sulfit entstehen, wurden zwei Blindversuche mit Sulfit angesetzt und zwar bei + 40° (höchste Versuchstemperatur) und bei + 10° (niedrigste Versuchstemperatur). Die Analysenergebnisse — sämtliche Zahlenangaben sind auf 10 cm³ Reaktionslösung berechnet — sind in Tabelle I zusammengefaßt.

¹⁾ E. WEITZ u. F. ACHTERBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928), 399.

Tabelle 1
Blindversuche mit Sulfit

Temp. ° C	Versuchszeit Std.	Millimole HSO ₃ '	Laugenverbrauch cm ³ n/10-NaOH
40	0	0,95	2,3
	1,0	0,95	2,2
	6,0	0,94	2,2
	24,0	0,93	2,1
	30,0	0,91	1,9
10	0	0,99	2,0
	1,5	0,99	2,0
	7,5	0,99	2,0
	19,0	0,98	1,9
	28,5	0,98	1,9

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, entstehen im Verlauf des Versuches Verluste an Sulfit. Sie betragen bei 40° C, 30 Stunden Versuchsdauer und 4maliger Probenahme etwa 4%, bei 10° C unter sonst gleichen Bedingungen etwa 1% vom Anfangswert. Sie entstehen teils durch Austritt von SO₂ aus der Reaktionsflüssigkeit in den durch jede Probenahme um 50 cm³ vergrößerten Dampfraum, teils durch die Probenahme selbst (Öffnen des Reaktionsgefäßes). Bei der quantitativen Auswertung der folgenden Versuche ist dieser Sulfitverlust in Rechnung gesetzt worden.

Wie aus der zweiten Spalte der Tabelle 1 ersichtlich ist, nimmt die Azidität im Laufe des Versuches in demselben Maße wie das Sulfit ab und zwar für je 0,1 Millimol HSO₃' um 1,0 cm³ n/10-NaOH.

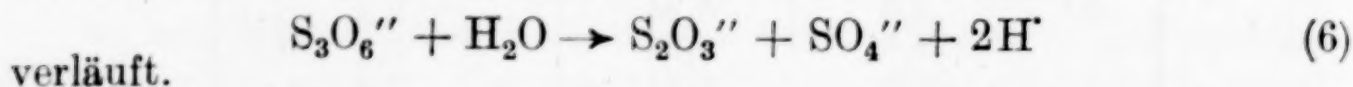
2. Blindversuche über die Beständigkeit der Polythionate

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind ausgeführt worden, um festzustellen, ob die einzelnen Polythionate sowie Polythionatgemische unter den gewählten Versuchsbedingungen Veränderungen erleiden.

Tabelle 2
Beständigkeit des Trithionates in 2n-Natriumchloridlösung

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung				
	Temp. ° C	Zeit Std.	S ₄ O ₆ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₂ O ₃ ''	HSO ₃ '	H'
1	10	0		1,03			0,26
		23	0,00	1,03	0,00	0,00	0,26
2	25	0		1,02			0,26
		23	0,09	0,91	0,03	0,08	1,02
3	40	0		1,03			0,26
		23	0,31	0,39	0,05	0,25	0,92

Während der Trithionsäuregehalt bei 10° innerhalb der Analysenfehlergrenzen gleich bleibt, geht er mit steigender Temperatur stark zurück. Als Zersetzungsprodukte wurden festgestellt: Tetrathionat, Sulfit, Thiosulfat, Sulfat und Schwefel. Nach A. KURTENACKER und Mitarbeitern¹⁾ setzt sich der Zerfall der Trithionsäure aus einer Reihe von Teilreaktionen zusammen, deren wichtigste nach



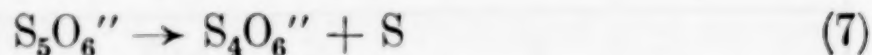
Während Trithionat bei Temperaturen oberhalb 10° unbeständig ist, sind Tetrathionat, Pentathionat und Hexathionat unter den gleichen Bedingungen bis 40° beständig; die Reaktionslösungen bleiben bis zum Schluß des Versuches klar, die qualitative Prüfung auf Sulfat fällt negativ aus.

Für die Untersuchung von Gemischen je zweier Polythionate sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Blindversuche durchgeführt worden.

Tabelle 3
Blindversuche mit Polythionatgemischen
Versuchstemperatur 10°. 2n-Natriumchloridlösung als Lösungsmittel

Vers. Nr.	Ansatz je 1 Millimol von:	Millimole in 10 cm ³ Lösung nach 30 Stunden						
		S ₆ O ₆ ''	S ₅ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₂ O ₃ ''	HSO ₃ '	S
12	S ₃ O ₆ '' + S ₄ O ₆ ''	—	—	1,00	1,00	—	—	—
13	S ₃ O ₆ '' + S ₅ O ₆ ''	—	0,67	0,24	0,98	—	0,07	+
14	S ₃ O ₆ '' + S ₆ O ₆ ''	0,18	0,84	—	0,97	0,04	0,03	+
15	S ₄ O ₆ '' + S ₅ O ₆ ''	—	1,00	1,00	—	—	—	—
16	S ₄ O ₆ '' + S ₆ O ₆ ''	1,00	—	1,00	—	—	—	—
17	S ₆ O ₆ '' + S ₅ O ₆ ''	1,00	1,00	—	—	—	—	—

Während bei den Versuchsansätzen 12, 15, 16 und 17 der Tabelle 3 keine Veränderung der Polythionate eintritt, ist eine starke Veränderung bei den Versuchen 13 und 14 festzustellen. Wie aus den Analysenergebnissen zu ersehen ist, handelt es sich im Versuch 13 fast ausschließlich um den durch Trithionat katalysierten²⁾ Zerfall des Pentathionats, in Versuch 14 um den des Hexathionats nach den Gleichungen



und



¹⁾ A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN u. F. STASTNY, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 399.

²⁾ A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **148** (1925), 48, 230; vgl. auch A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN u. F. STASTNY, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 402.

3. Reaktionen mit Trithionsäure

Umsetzung mit schwefliger Säure

Wir ließen äquimolekulare Mengen von Trithionat und Sulfid in saurer ($p_H \approx 1,6$) 2 n-Natriumchloridlösung aufeinander wirken und variierten die Temperatur. Die Versuchsdaten sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die Analysenergebnisse zeigen, daß Trithionat unter unseren Bedingungen durch Sulfid nicht abgebaut wird. Die geringe Abnahme des Sulfids bei dem 10°-Versuch entspricht den bei dem Sulfidblindversuch festgestellten Verlusten. Die Trithionatmenge ist bei 10° nach 23 Stunden unverändert. Beim 25°- und beim 40°-Versuch bleibt die Sulfidmenge annähernd konstant, das Trithionat erleidet in geringem Maße den unter diesen Bedingungen üblichen Zerfall (vgl. Tabelle 2, S. 283).

Tabelle 4
Trithionsäure und schweflige Säure

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit							
	° C	Std.	S ₅ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₂ O ₃ ''	HSO ₃ '	S	H'
18	10	0			0,98		0,90		0,22
		1,0	—	—	0,98	—	0,90	—	0,22
		5,0	—	—	0,98	—	0,89	—	0,22
		14,3	—	—	0,98	—	0,88	—	0,22
		29,3	—	—	0,97	—	0,87	—	0,22
		37,3	—	—	0,97	—	0,86	—	0,22
19	25	0			0,96		0,87		0,21
		1,5	—	—	0,96	—	0,87	—	0,21
		5,5	—	—	0,94	0,02	0,87	—	0,22
		13,0	—	—	0,91	0,04	0,87	—	0,26
		24,0	—	—	0,90	0,06	0,85	—	0,30
		30,0	—	—	0,88	0,08	0,83	—	0,32
20	40	0			1,00		0,90		0,24
		1,0	—	—	0,98	0,01	0,90	opal.	0,34
		6,0	—	0,02	0,85	0,09	0,90	„	0,42
		14,0	—	0,03	0,72	0,16	0,91	„	0,56
		24,0	0,01	0,06	0,58	0,23	0,91	„	0,73
		30,0	0,01	0,09	0,48	0,27	0,88	„	0,76

Um festzustellen, welchen Einfluß die Wasserstoffionenkonzentration auf den Reaktionsverlauf in Trithionat-Sulfidlösungen hat, sind die beiden in Tabelle 5 verzeichneten Versuche gemacht worden.

Die Versuchstemperatur wurde deshalb auf 40° festgesetzt, weil erst bei dieser Temperatur merkliche Veränderungen der Trithionsäure beobachtbar sind. Die beiden Versuche zeigen, wie es schon

A. KURTENACKER und Mitarbeiter¹⁾ gefunden haben, daß Trithionsäure mit steigender H^+ -Konzentration unbeständiger wird. Sie stehen ferner im Einklang mit der Beobachtung der gleichen Forscher, daß bei steigender H^+ -Konzentration neben Thiosulfat und Sulfat in wachsendem Maße Tetrathionsäure und Pentathionsäure auftreten.

Tabelle 5
Trithionsäure und schweflige Säure
Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration

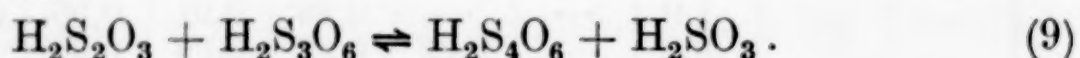
Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit							
	° C	Std.	$S_5O_6^{''}$	$S_4O_6^{''}$	$S_3O_6^{''}$	$S_2O_3^{''}$	HSO_3'	S	H^+
20	40	0			1,00		0,90		0,24
		24	0,01	0,06	0,58	0,23	0,91	opal.	0,73
21	40	0			1,00		0,90		2,75
		23	0,04	0,15	0,43	0,05	0,94	trüb	2,89

Umsetzung mit Thiosulfat

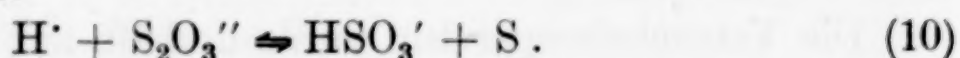
Bei den folgenden Versuchen ließen wir in saurer Lösung Thiosulfat auf Trithionat einwirken. Das Ergebnis zeigt Tabelle 6.

Wenn Thiosulfat mit Trithionat bei einem $p_H \approx 1,6$ zusammengebracht wird (Versuch 22), so bemerkt man schon nach kurzer Zeit eine Abnahme der Konzentration der Ausgangsstoffe. An Stelle von Trithionat und Thiosulfat entstehen in wachsendem Maße schweflige Säure und Tetrathionsäure; daneben beobachtet man in Spuren auch Pentathionsäure. Den Verlauf des Versuches 22 gibt die Abb. 1 wieder.

Nach etwa 10 Stunden stellt sich zwischen Thiosulfat und Trithionat einerseits, Tetrathionat und schwefliger Säure andererseits ein Gleichgewicht ein:



Bei $p_H \approx 1,6$ liegt das Gleichgewicht ziemlich stark auf der linken Seite. Daß das Thiosulfat im Laufe des Versuchs stärker abnimmt als das Trithionat, und daß die Sulfitkonzentration größer als die Tetrathionatkonzentration wird, ist ohne weiteres zu verstehen als eine Folge des bekannten Zerfalls der Thioschwefelsäure in schweflige Säure und Schwefel:



¹⁾ A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN u. F. STASTNY, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 399.

Tabelle 6
Trithionsäure und Thioschwefelsäure

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit							
	° C	Std.	S ₅ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₂ O ₃ ''	HSO ₃ '	S	H'
22	10	0			0,98	1,00			0,32
		1,5	0,04	0,02	0,89	0,77	0,25	opal.	0,21
		7,0	0,02	0,13	0,82	0,72	0,31	„	0,17
		15,0	0,01	0,16	0,82	0,70	0,33	„	0,15
		23,0	0,02	0,16	0,83	0,68	0,33	„	0,15
		29,0	0,01	0,17	0,82	0,68	0,32	„	0,15
23	10	0			0,95	1,02	0,50		0,25
		1,5	0,01	0,04	0,89	0,99	0,52	—	0,21
		8,0	0,01	0,10	0,84	0,93	0,57	—	0,19
		16,5	0,00	0,12	0,83	0,94	0,55	—	0,19
		23,0	0,01	0,10	0,83	0,93	0,55	—	0,19
		30,0	0,01	0,10	0,84	0,93	0,55	—	0,19
24	10	0			1,00	1,00	0,50		2,56
		1,0	0,07	—	0,89	0,44	1,01	opal.	2,08
		5,0	0,07	0,02	0,87	0,28	1,10	„	1,85
		17,0	0,06	0,10	0,84	0,21	1,14	„	1,78
		33,0	0,05	0,17	0,80	0,16	1,11	„	1,67
25	10	0			0,98	0,98	1,98		0,22
		2,5	—	—	0,98	0,98	1,98	—	0,22
		8,0	—	—	0,98	0,98	1,98	—	0,22
		16,0	0,01	—	0,98	0,98	1,97	—	0,22
		30,0	—	—	0,98	0,98	1,96	—	0,22

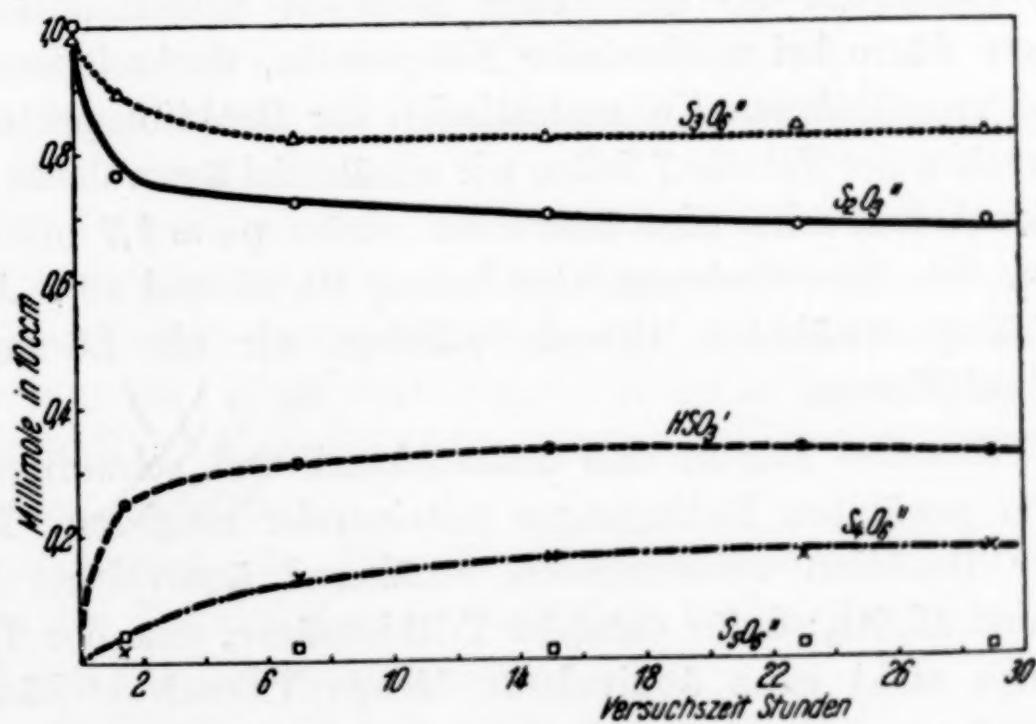


Abb. 1. Trithionsäure und Thioschwefelsäure (Versuch 22)

Als eine sekundäre Reaktion ist auch die Entstehung der Pentathionsäure aufzufassen. Es war nun zu erwarten, daß diese Folgereaktionen zurückgedrängt würden, wenn wir dem Reaktionsgemisch von vornherein schweflige Säure zusetzten (Versuch 23 und 25). Das Gleichgewicht (10)¹⁾ wird dann auf die linke Seite verschoben, man erhält also keine Schwefelabscheidung mehr wie beim Versuch 22, sondern klare Lösungen; auch Pentathionsäure tritt unter diesen Bedingungen nicht mehr auf. Die Lösungen sehen gelb aus, sie enthalten nach F. FOERSTER¹⁾ wahrscheinlich koordinativ an Thiosulfat gebundenes Schwefeldioxyd. Außerdem wird ja durch einen Zusatz von H_2SO_3 zum Ausgangsgemisch auch das Gleichgewicht (9) nach links verschoben; infolgedessen bleibt am Ende des Versuches mehr Thiosulfat und Trithionat übrig. Besonders eindrucksvoll zeigt dies Versuch 25. Hierbei wählten wir die anfängliche Konzentration an schwefliger Säure so hoch, daß eine Umsetzung zwischen Thioschwefelsäure und Trithionsäure völlig unterbleibt, das Gleichgewicht (9) also völlig auf der linken Seite liegt.

Erhöht man nun die Säurekonzentration, so erhält man trotz eines Zusatzes von schwefliger Säure wieder eine Schwefelausscheidung (Versuch 24), da das Gleichgewicht (10) von der H^+ -Konzentration der Lösung abhängig ist.

4. Reaktionen mit Tetrathionat

Umsetzung mit schwefliger Säure im Molverhältnis 1:1

Wir studierten die Umsetzung zwischen Tetrathionsäure und schwefliger Säure bei wechselnder Temperatur, wechselndem Säuregrad und verschiedenen Konzentrationen der Reaktionspartner. Bei den Versuchen der Tabelle 7 ließen wir annähernd äquivalente Mengen Tetrathionat und schweflige Säure bei einem $\text{pH} \approx 1,7$ miteinander reagieren. Die Versuchstemperatur betrug 10, 25 und 40°. Aus dem schon früher erwähnten Grunde wählten wir als Lösungsmittel 2 n-Kochsalzlösung.

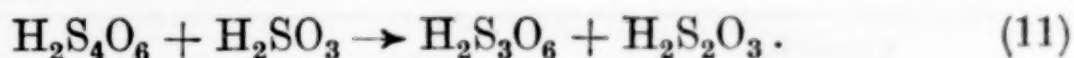
Die Versuche zeigen, daß Tetrathionat und schweflige Säure unter den gewählten Bedingungen miteinander reagieren. Im Verlaufe der Reaktion verschwinden annähernd äquivalente Mengen $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und H_2SO_3 ; dafür entsteht Trithionsäure, eine der Trithionsäuremenge nicht ganz äquivalente Menge Thioschwefelsäure und

¹⁾ Vgl. auch F. FOERSTER u. R. VOGEL, Z. anorg. allg. Chem. **155** (1926), 161.

Tabelle 7
Tetrathionsäure und schweflige Säure (1:1)

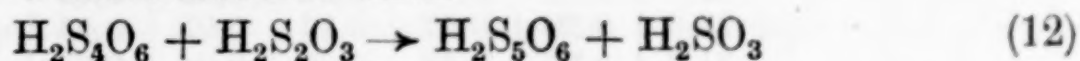
Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit							
	° C	Std.	S ₅ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₂ O ₃ ''	HSO ₃ '	S	H'
26	10	0		0,98			0,88		0,30
		1,5	0,02	0,69	0,28	0,23	0,59	—	0,45
		7,5	0,07	0,51	0,41	0,33	0,48	—	0,60
		17,0	0,09	0,40	0,50	0,37	0,43	—	0,66
		23,5	0,11	0,37	0,51	0,37	0,40	—	0,64
		30,5	0,12	0,35	0,54	0,37	0,37	—	0,64
27	25	0		0,98			0,88		0,32
		1,5	0,09	0,50	0,41	0,29	0,50	—	0,50
		6,0	0,11	0,42	0,48	0,34	0,43	—	0,54
		13,0	0,11	0,40	0,48	0,34	0,41	trüb	0,57
		24,0	0,12	0,36	0,52	0,32	0,38	„	0,58
		31,0	0,14	0,32	0,54	0,31	0,37	„	0,57
28	40	0		0,98			0,88		0,32
		1,0	0,06	0,56	0,35	0,27	0,50	—	0,56
		6,0	0,12	0,37	0,47	0,34	0,39	trüb	0,56
		13,0	0,14	0,33	0,48	0,30	0,38	„	0,55
		24,0	0,11	0,34	0,50	0,28	0,37	„	0,54
		31,0	0,12	0,31	0,49	0,24	0,34	„	0,53

eine kleine Menge Pentathionsäure. Die Hauptreaktion verläuft offenbar nach der Gleichung



Es handelt sich also um den Vorgang, der dem bekannten Sulfitabbau des Tetrathionates in alkalischem Medium ganz analog ist, und um die Gegenreaktion des in Versuch 22 (Abb. 1) beobachteten Vorganges. Bemerkenswert ist, daß die Geschwindigkeit der Reaktion (11), die sich in der Abnahme der Tetrathionsäure ausdrückt, sich so gut wie nicht ändert, wenn man die Versuchstemperatur von 10 auf 40° erhöht. Die Entstehung der Pentathionsäure ist offenbar auf eine Nebenreaktion zurückzuführen, an der Thioschwefelsäure beteiligt ist, da diese ja in einer geringeren Menge als Trithionsäure entsteht. Besonders klar sind diese Verhältnisse zu erkennen an Versuch 26, der in Abb. 2 (S. 290) graphisch dargestellt ist, weil hier kein elementarer Schwefel auftritt.

Da andererseits die Tetrathionsäurekonzentration stärker abnimmt als die Trithionsäurekonzentration steigt, liegt der Schluß nahe, daß die Pentathionsäure nach



entsteht.

Beim 25°- und beim 40°-Versuch findet noch eine weitere Nebenreaktion statt. Es tritt nämlich Elementarschwefel auf, und die Thio-schwefelsäure durchläuft nach einer Versuchsdauer von wenigen Stunden ein Konzentrationsmaximum. Offenbar erleidet sie den üblichen Zerfall in schweflige Säure und Schwefel (10), der stark

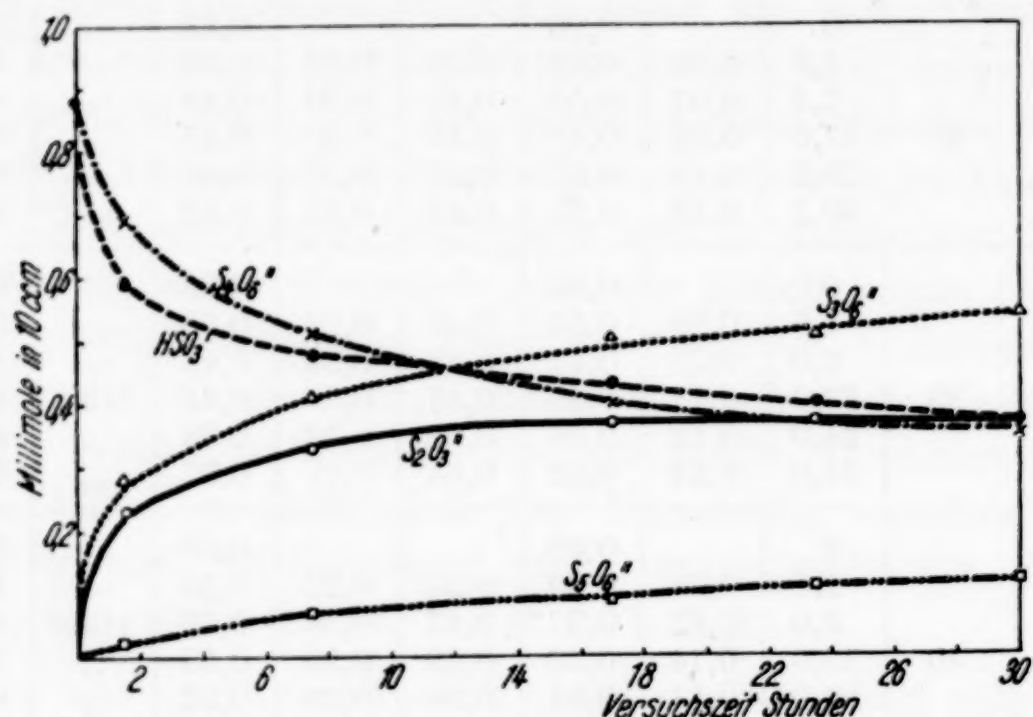


Abb. 2. Tetrathionsäure und schweflige Säure (Versuch 26)

Tabelle 8

Tetrathionsäure und schweflige Säure ($p_H \approx 0,7$)

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit							
	° C	Std.	S ₅ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₂ O ₃ ''	HSO ₃ '	S	H'
29	10	0		0,98			0,90		2,60
		1,5	0,01	0,94	0,08	0,02	0,83	—	2,60
		6,0	0,01	0,93	0,09	0,02	0,81	—	2,60
		13,5	0,02	0,91	0,11	0,03	0,79	—	2,58
		23,0	0,02	0,89	0,13	0,03	0,77	—	2,56
		32,0	0,03	0,87	0,15	0,03	0,76	opal.	2,56
30	25	0		0,98			0,88		2,56
		1,0	0,01	0,92	0,09	0,01	0,79	—	2,54
		7,0	0,03	0,88	0,09	0,01	0,74	—	2,53
		14,0	0,06	0,83	0,11	0,01	0,70	—	2,50
		26,0	0,09	0,77	0,18	0,01	0,65	—	2,49
		33,0	0,08	0,77	0,16	0,02	0,60	—	2,44
		53,0	0,13	0,67	0,19	0,02	0,50	—	2,43
31	40	0		0,96			0,85		2,58
		1,0	0,03	0,88	0,11	0,02	0,74	—	2,56
		7,0	0,07	0,80	0,13	0,02	0,72	—	2,56
		12,0	0,12	0,71	0,14	0,03	0,69	—	2,47
		25,0	0,20	0,57	0,17	0,03	0,65	opal.	2,47
		31,0	0,25	0,48	0,22	0,04	0,62	„	2,47

temperaturabhängig ist. Außerdem hat man bei den höheren Temperaturen mit dem Zerfall der Trithionsäure zu rechnen (vgl. Tabelle 2, S. 283).

Wenn wir die Umsetzung zwischen $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und H_2SO_3 bei einer größeren H^+ -Konzentration ($\text{pH} \approx 0,7$) vornahmen (Tabelle 8), so ergab sich, daß zu gleichen Versuchszeiten sehr viel weniger Tetrathionsäure verbraucht war als bei $\text{pH} \approx 1,7$. Wasserstoffionen verlangsamten also den Sulfitabbau der Tetrathionsäure, worauf ja auch ältere Autoren verschiedentlich hingewiesen haben. Im übrigen tritt im Reaktionsverlauf durch eine Erniedrigung des pH -Wertes keine grundsätzliche Änderung ein.

Elektrolyteffekt

Es erschien uns interessant festzustellen, ob die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion beim Sulfitabbau der Tetrathionsäure von der Art ist, wie wir sie in der Gleichung (11) der Einfachheit halber formuliert haben, d. h. daß undissoziierte Säuremoleküle miteinander reagieren, oder ob an ihr beide Reaktionspartner in Form von Ionen teilnehmen. Ein Hilfsmittel für die Lösung einer solchen Frage bietet nach J. N. BRÖNSTED¹⁾ der Neutralsalzeffekt. Danach ist eine Erhöhung der Gesamtionenkonzentration der Lösung ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn einer der Reaktionspartner ungeladen ist; sie bewirkt ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Reaktionspartner gleichsinnig geladen sind, dagegen ein

Tabelle 9
Tetrathionsäure und schweflige Säure
(Versuch 32 ohne, Versuch 33 mit NaCl-Zusatz)

Nr.	Versuchs.		Millimole in 10 cm ³ Lösung						pH	
	Temp.	Zeit								
	° C	Std.	S ₅ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₂ O ₃ ''	HSO ₃ '	S		
32	25	0		0,95				0,80		1,7
		1,5	0,01	0,86	0,09	0,08	0,73	—	1,7	
		5,0	0,02	0,79	0,16	0,12	0,63	—	1,7	
		13,0	0,08	0,62	0,27	0,19	0,50	—	1,7	
		25,0	0,15	0,48	0,39	0,19	0,30	—	1,7	
33	25	0		0,95				0,80		1,7
		1,5	0,04	0,70	0,22	0,14	0,60	—	1,7	
		5,0	0,08	0,55	0,38	0,20	0,51	—	1,7	
		13,0	0,12	0,42	0,41	0,25	0,43	opal.	1,7	
		25,0	0,14	0,38	0,45	0,23	0,31	„	1,7	

¹⁾ J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. 102 (1922), 169.

Absinken der Geschwindigkeit, wenn die Partner entgegengesetzte Ladungen tragen. Wir führten also Versuche aus, bei denen wir unter sonst gleichen Bedingungen als Lösungsmittel einmal, wie üblich, 2 n-Natriumchloridlösung, zum anderen reines Wasser verwendeten (Tabelle 9).

In Abb. 3 sind die Änderungen der Tetrathionat- und der Tri-

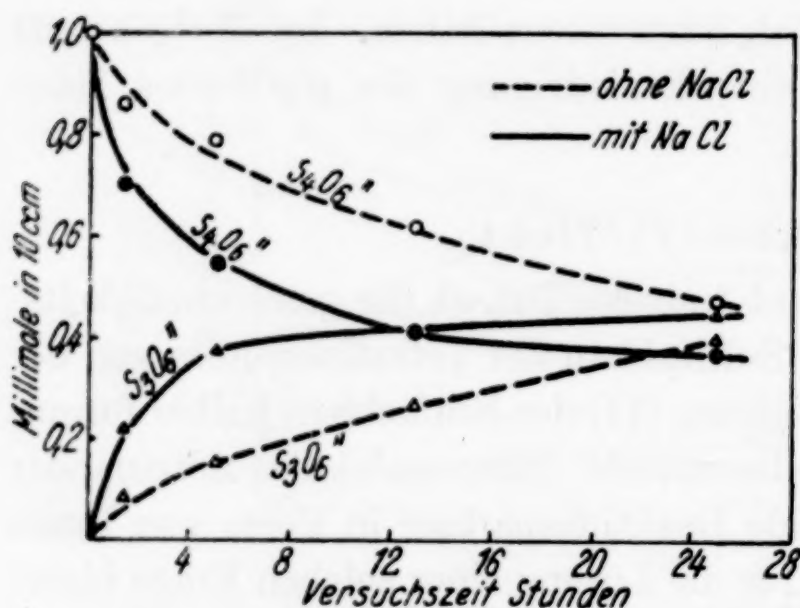


Abb. 3

Elektrolyteffekt bei der Reaktion von Tetrathionsäure mit schwefliger Säure (Versuch 32 und 33)

Kochsalzlösung und für Wasser als Lösungsmittel verglichen. Es zeigt sich, daß ein Natriumchloridzusatz die Geschwindigkeit der Umsetzung stark erhöht. Andere, hier nicht angeführte Versuche mit und ohne NaCl bestätigten dies. Man kann also wohl annehmen, daß auch in stark saurem Medium die Anionen von $H_2S_4O_6$ und H_2SO_3 , vermutlich $S_4O_6^{2-}$ und HSO_3^- die eigentlichen Reaktionspartner sind.

Umsetzung zwischen $H_2S_4O_6$ und H_2SO_3 in Molverhältnissen, die von 1:1 abweichen

Vergleicht man die Versuche 26, 34 und 35 miteinander sowie Versuch 29 mit Versuch 36, so sieht man, daß eine Erhöhung der Anfangskonzentration an schwefliger Säure eine Beschleunigung der Reaktion bewirkt. Die Tetrathionatmenge nimmt im Laufe des Versuches um so stärker ab, je mehr Bisulfit die Lösung enthält; Thiosulfat- und Trithionatmenge werden entsprechend größer, während die Pentathionatmenge von der Anfangskonzentration an Bisulfit annähernd unabhängig ist.

Es war von vornherein zu erwarten, daß eine Erhöhung der Anfangskonzentration der Tetrathionsäure nicht nur die gleiche Beschleunigung der Hauptreaktion (11) bewirken würde wie die Erhöhung der H_2SO_3 -Konzentration (Tabelle 10), sondern es mußte auch die Nebenreaktion (12) beschleunigt und damit die Menge der

Tabelle 10
Tetrathionsäure und schweflige Säure
Einfluß der Sulfitkonzentration auf die Geschwindigkeit
der Umsetzung

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit							
	° C	Std.	S ₅ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₂ O ₃ ''	HSO ₃ '	S	H'
26	10	0		0,98			0,88		0,30
		1,5	0,02	0,69	0,28	0,23	0,59	—	0,45
		7,5	0,07	0,51	0,41	0,33	0,48	—	0,60
		17,0	0,09	0,40	0,50	0,37	0,43	—	0,66
		23,5	0,11	0,37	0,51	0,37	0,40	—	0,64
		30,5	0,12	0,35	0,54	0,37	0,37	—	0,64
34	10	0		0,98			1,42		0,34
		1,5	0,02	0,51	0,47	0,40	0,93	—	0,54
		5,0	0,04	0,37	0,56	0,50	0,82	—	0,64
		13,0	0,06	0,29	0,62	0,55	0,75	—	0,69
		23,0	0,06	0,26	0,67	0,57	0,69	opal.	0,71
35	10	0		0,98			1,65		0,34
		1,5	0,03	0,48	0,45	0,43	1,12	—	0,72
		6,0	0,04	0,31	0,63	0,56	0,95	—	0,82
		12,0	0,05	0,24	0,66	0,61	0,89	—	0,87
		19,5	0,07	0,21	0,71	0,61	0,86	—	0,86
29	10	0		0,98			0,90		2,60
		1,5	0,00	0,94	0,08	0,02	0,83	—	2,60
		6,0	0,01	0,93	0,09	0,02	0,81	—	2,60
		13,5	0,02	0,91	0,11	0,03	0,79	—	2,58
		23,0	0,02	0,89	0,13	0,03	0,77	opal.	2,56
36	10	0		1,00			1,38		2,40
		1,5	0,00	0,93	0,11	0,04	1,22	opal.	2,45
		5,0	0,00	0,90	0,14	0,06	1,19	„	2,52
		13,0	0,00	0,85	0,15	0,09	1,14	„	2,50
		22,0	0,03	0,81	0,20	0,08	1,10	„	2,52

entstandenen Pentathionsäure vergrößert werden. Besonders ein Vergleich (Tabelle 11, S. 294) der Versuche 26, 37 und 38 miteinander lehrt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Versuch 26 ist in Abb. 2 (S. 290) dargestellt, Versuch 38 in Abb. 4 (S. 296).

Während in Abb. 2 die Tetrathionat- und die Sulfitkurve sich annähernd decken, fällt in Abb. 4 die Tetrathionatkurve verhältnismäßig viel steiler als die Sulfitkurve¹⁾. Der Überschuß des Tetra-

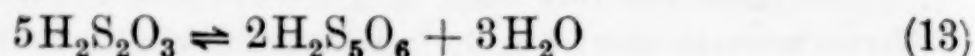
¹⁾ Der besseren Übersicht halber sind in Abb. 4 die Ordinaten für Tetrathionat um 1 Millimol verschoben worden, so daß der Anfangspunkt der Tetrathionatkurve auf den der Sulfitkurve projiziert ist.

Tabelle 11
Tetrathionsäure und schweflige Säure
Einfluß der Tetrathionatkonzentration auf die Geschwindigkeit
der Umsetzung

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit							
	° C	Std.	S ₅ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₂ O ₃ ''	HSO ₃ '	S	H'
26	10	0		0,98			0,88		0,30
		1,5	0,02	0,69	0,28	0,23	0,59	—	0,45
		7,5	0,07	0,51	0,41	0,33	0,48	—	0,60
		17,0	0,09	0,40	0,50	0,37	0,43	—	0,66
		23,5	0,11	0,37	0,51	0,37	0,40	—	0,64
		30,5	0,12	0,35	0,54	0,37	0,37	—	0,64
37	10	0		1,46			0,83		0,34
		1,5	0,03	1,16	0,30	0,23	0,56	—	0,60
		8,0	0,14	0,86	0,52	0,33	0,45	opal.	0,66
		16,0	0,17	0,74	0,57	0,36	0,39	„	0,69
		22,5	0,20	0,68	0,64	0,37	0,36	„	0,64
38	10	0		1,98			0,83	opal.	0,34
		1,5	0,06	1,53	0,33	0,24	0,53	„	0,60
		7,0	0,16	1,23	0,49	0,32	0,44	„	0,70
		15,0	0,28	0,98	0,64	0,34	0,39	„	0,70
		23,0	0,31	0,88	0,74	0,36	0,35	„	0,66
		31,5	0,36	0,79	0,81	0,32	0,34	„	0,64
29	10	0		0,98			0,90		2,60
		1,5	0,00	0,94	0,08	0,02	0,83	—	2,60
		6,0	0,01	0,93	0,09	0,02	0,81	—	2,60
		13,5	0,02	0,91	0,11	0,03	0,79	—	2,58
		23,0	0,02	0,89	0,13	0,03	0,77	opal.	2,56
39	10	0		1,98			0,88		2,40
		1,5	0,01	1,84	0,15	0,02	0,80	opal.	2,48
		5,5	0,02	1,82	0,17	0,03	0,78	„	2,48
		14,5	0,04	1,75	0,22	0,04	0,77	„	2,44
		23,5	0,07	1,69	0,24	0,05	0,74	„	2,44

thionatverbrauchs über den Sulfitverbrauch wird im wesentlichen in Form von Pentathionat wieder gefunden. Der Vorgang (11) allein würde äquivalente Mengen von H₂S₄O₆ und H₂SO₃ verbrauchen und dafür äquivalente Mengen von H₂S₃O₆ und H₂S₂O₃ liefern; wenn aber der Vorgang (12) hinzutritt, so muß mehr H₂S₄O₆ als H₂SO₃ verbraucht werden und weniger H₂S₂O₃ als H₂S₃O₆ entstehen. Daß dies so ist, sieht man andeutungsweise schon aus Abb. 2, sehr deutlich aber aus Abb. 4. Es sei ausdrücklich betont, daß hier die Pentathionsäure als Produkt einer Reaktion zwischen Tetrathionsäure und Thioschwefelsäure aufzufassen ist. Daß sie

dagegen nicht oder nicht wesentlich nach dem von älteren Autoren vielfach angenommenen Polymerisationsvorgang



entstanden sein kann, zeigt ein Vergleich mit Versuchen, bei denen unter ganz ähnlichen Versuchsbedingungen Thioschwefelsäure bei anfänglicher Abwesenheit von Tetrathionsäure nur sehr geringfügige Mengen von Pentathionsäure liefert. Vgl. Tabelle 12 (S. 295).

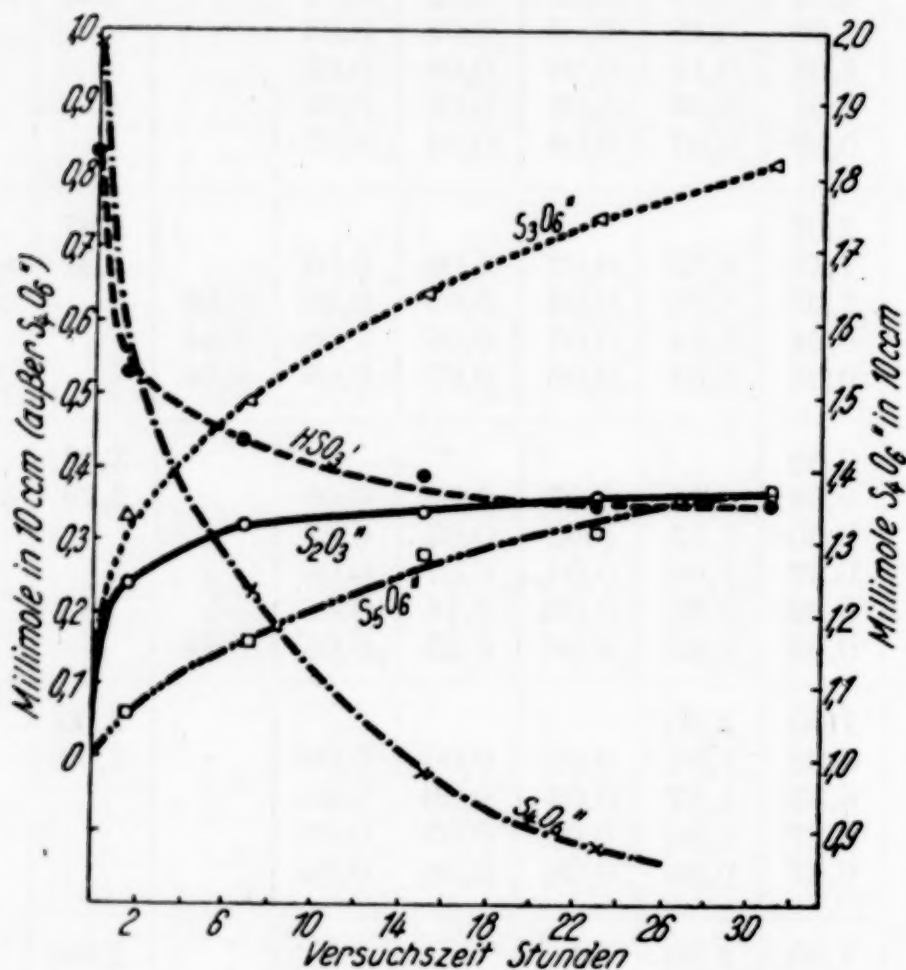


Abb. 4. Tetrathionsäure und schweflige Säure
(Molverhältnis 5 : 2, Versuch 38)

Die Versuche der Tabellen 10 und 11 waren bei 10° durchgeführt worden. Arbeitet man bei 40° (Tabelle 13) unter im übrigen dem Versuch 39 gleichen Bedingungen, so erhält man eine dem entstandenen Trithionat äquivalente Menge von Pentathionat; vielleicht spielt hierbei der Zerfall der Trithionsäure (Tabelle 2, S. 283) eine gewisse Rolle.

Daß bei den Versuchen der Tabellen 10, 11 und 13 zum Teil so beachtliche Pentathionsäurekonzentrationen beobachtet werden, ist eigentlich recht erstaunlich, weil ja nach FOERSTER und CENTNER¹⁾ in alkalischer und in schwach saurer Lösung der Sulfitabbau des $\text{S}_5\text{O}_6''$ sehr viel rascher erfolgt als der des $\text{S}_4\text{O}_6''$.

¹⁾ F. FOERSTER u. K. CENTNER, Z. anorg. allg. Chem. 157 (1926), 45.

Umsetzung zwischen $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Um den Vorgang der Gleichung (12) noch klarer hervortreten zu lassen, brachten wir Tetrathionsäure und Thioschwefelsäure bei $p_{\text{H}} \approx 1,7$ bzw. $p_{\text{H}} \approx 0,7$ und 10^0 zusammen. Tabelle 14 zeigt das Ergebnis dieser Versuche. Größere Thiosulfatmengen würden natürlich in den stark sauren Lösungen einen erheblichen Zerfall in schweflige Säure und Schwefel erleiden. Um diesen Zerfall zurückzudrängen

Tabelle 14
Tetrathionsäure und Thioschwefelsäure

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit							
	° C	Std.	$\text{S}_5\text{O}_6''$	$\text{S}_4\text{O}_6''$	$\text{S}_3\text{O}_6''$	$\text{S}_2\text{O}_3''$	HSO_3'	S	H'
41	10	0		1,00		0,25			0,54
		0,2	0,03	0,95	0,06	0,22	0,03	—	0,54
		7,0	0,13	0,84	0,09	0,13	0,11	—	0,43
		15,5	0,14	0,80	0,09	0,14	0,09	—	0,43
		24,0	0,15	0,78	0,12	0,13	0,07	—	0,43
42	10	0		1,00		1,00	0,50		2,61
		1,0	0,44	0,45	0,06	0,52	0,96	opal.	2,14
		4,0	0,42	0,53	0,07	0,30	1,11	„	1,97
		11,5	0,36	0,56	0,12	0,27	1,10	„	1,93
		21,0	0,32	0,58	0,15	0,25	1,06	„	1,90
		28,0	0,32	0,57	0,17	0,23	1,03	„	1,86

[Gleichung (10)], setzten wir bei Versuch 42 dem Reaktionsgemisch von vornherein schweflige Säure zu. Wie wir erwarteten, entstand bei diesen Versuchen tatsächlich eine größere Menge von Pentathionsäure aus Tetrathionsäure und Thioschwefelsäure [Gleichung (12)]. Bei längeren Versuchszeiten wird die anfangs entstandene Pentathionsäure durch die größer werdende Menge an schwefliger Säure wieder abgebaut.

5. Reaktionen mit Pentathionsäure

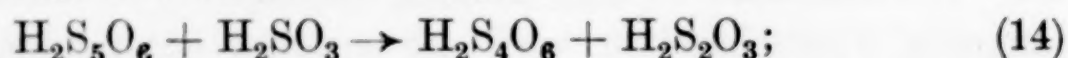
Umsetzung zwischen Pentathionsäure und schwefliger Säure im Molverhältnis 1:1

Bei der Reaktion von $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ mit H_2SO_3 waren im Prinzip ähnliche Erscheinungen zu erwarten wie bei der entsprechenden Reaktion der Tetrathionsäure. Tabelle 15 (S. 298) zeigt die Ergebnisse von Versuchen, bei denen wir etwa je ein Molekül $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ und H_2SO_3 miteinander reagieren ließen.

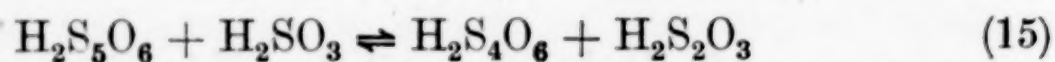
Tabelle 15
Pentathionsäure und schweflige Säure (1:1)

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit							
	° C	Std.	S ₅ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₂ O ₃ ''	HSO ₃ '	S	H'
43	10	0	0,98				1,00		0,25
		1,0	0,39	0,55	0,00	0,50	0,50	opal.	0,73
		4,5	0,37	0,59	0,05	0,47	0,48	trüb	0,72
		14,0	0,31	0,59	0,10	0,44	0,45	„	0,70
		20,0	0,28	0,60	0,15	0,42	0,42	„	0,67
		38,5	0,16	0,58	0,22	0,36	0,33	„	0,61
44	25	0	1,00				1,00		0,24
		1,0	0,30	0,53	0,01	0,39	0,45	trüb	0,62
		5,0	0,25	0,52	0,06	0,37	0,44	„	0,61
		10,0	0,21	0,50	0,13	0,36	0,42	„	0,60
		20,0	0,19	0,44	0,24	0,32	0,38	„	0,56
		30,0	0,17	0,41	0,28	0,30	0,37	„	0,54
45	40	0	0,95				0,95		0,24
		1,0	0,27	0,56	0,02	0,26	0,45	trüb	0,68
		4,0	0,19	0,58	0,13	0,22	0,41	„	0,63
		17,0	0,14	0,42	0,33	0,18	0,34	„	0,60
		30,0	0,12	0,40	0,36	0,14	0,31	„	0,60

Im Verlaufe der Reaktion nehmen Pentathionsäure und schweflige Säure ab, dafür bilden sich Tetrathionsäure, Trithionsäure, Thioschwefelsäure und Schwefel. Schon nach einer Stunde ist bei Versuch 43 mehr als die Hälfte der Pentathionsäure und eine etwa äquivalente Menge Bisulfit verschwunden, dafür sind nahezu äquivalente Mengen Tetrathionsäure und Thioschwefelsäure entstanden. Es hat also offenbar folgende Reaktion stattgefunden:



dies ist die Umkehrung des Vorganges (12), dem wir früher begegnet sind. Wir haben es also mit dem umkehrbaren Gleichgewicht



zu tun. Bei längeren Versuchszeiten als 1 Stunde nimmt die Pentathionsäuremenge nur noch langsam weiter ab, in etwa dem gleichen Maße entsteht dafür Trithionsäure, während die Tetrathionsäuremenge praktisch konstant bleibt; die Thiosulfatkonzentration wird langsam wieder kleiner. Besonders deutlich zeigt diese Verhältnisse die Abb. 5.

Es hat den Anschein, als ob sich nach längeren Versuchszeiten dem offensichtlich sehr schnell verlaufenden Vorgang (14) die

Reaktion (11) überlagere und zwar so, daß sich für die Tetrathionsäure eine Gleichgewichtskonzentration einstellt. Außerdem scheint sich ein Gleichgewicht zwischen der zerfallenden Thioschwefelsäure (Schwefelabscheidung) und der jeweils noch vorhandenen schwefligen Säure einzustellen; denn beide nehmen bei den höheren Versuchszeiten in gleichem Maße ab.

Die Versuche 44 und 45, in denen wir bei 25° bzw. bei 40° gearbeitet haben, verlaufen an sich ähnlich wie Versuch 43, nur sind infolge der höheren Temperaturen die Geschwindigkeiten der Hauptreaktionen sowie der Nebenreaktionen andere, so daß auch die Überlagerung in etwas anderer Weise stattfindet.

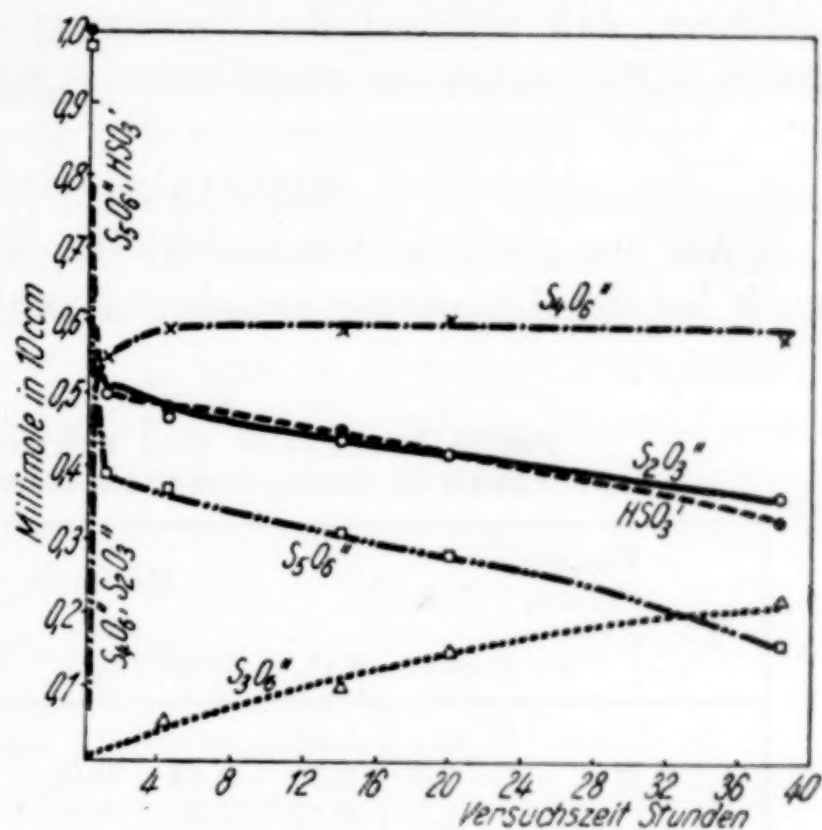


Abb. 5. Pentathionsäure und schweflige Säure (Versuch 43)

Um einen näheren Einblick in die sehr schnelle Anfangsreaktion (14) zu gewinnen, führten wir einen Versuch durch wie (43), bei dem wir während der ersten 80 Minuten Versuchsdauer die Thio-sulfatkonzentration und die Änderung der H-Konzentration laufend verfolgten (Tabelle 16). Eine laufende Gesamtanalyse des Systems

Tabelle 16
Pentathionsäure und schweflige Säure

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung ¹⁾				
	Temp.	Zeit	S_5O_6''	HSO_3'	S_2O_3''	H'	S
	° C	Min.					
46	10	0	1,00	1,00		0,24	
		2			0,14	0,34	trüb
		8			0,33	0,54	„
		12			0,40	0,61	„
		20			0,45	0,66	„
		30			0,47	0,69	„
		58			0,48	0,69	„
		80			0,47	0,67	„

¹⁾ S_3O_6'' und S_4O_6'' wurden hierbei nicht bestimmt.

innerhalb einer so kurzen Zeit ist nicht durchführbar. Es zeigt sich, daß das Maximum der Thiosulfatkonzentration, wie wir es bereits in Versuch 43 beobachtet hatten, nach 1 Stunde erreicht ist. Die gleichzeitige Zunahme der H^+ -Konzentration ist darauf zurückzuführen, daß während der Umsetzung ein Ersatz der schwachen Säure H_2SO_3 durch die starke Säure $H_2S_2O_3$ erfolgt.

Elektrolyteffekt

Aus den gleichen Gründen, wie bei der Reaktion (11) haben wir auch bei der Umsetzung zwischen Pentathionsäure und schwefliger

Tabelle 17

Pentathionsäure und schweflige Säure
(Versuch 47 ohne, Versuch 43 mit NaCl-Zusatz)

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit							
	° C	Std.	$S_5O_6^{''}$	$S_4O_6^{''}$	$S_3O_6^{''}$	$S_2O_3^{''}$	$HSO_3^{'}$	S	H^+
47	10	0	1,05				1,00		0,26
		1,0	0,50	0,43	0,01	0,45	0,61	—	0,64
		4,5	0,42	0,53	0,01	0,46	0,55	opal.	0,71
		13,5	0,38	0,57	0,04	0,44	0,54	„	0,68
		22,5	0,35	0,60	0,03	0,41	0,52	„	0,67
		37,5	0,33	0,62	0,04	0,36	0,47	„	0,62
43	10	0	0,98				1,00		0,25
		1,0	0,39	0,55	0,00	0,50	0,50	opal.	0,73
		4,5	0,37	0,59	0,05	0,47	0,48	trüb	0,72
		14,0	0,31	0,59	0,10	0,44	0,45	„	0,70
		20,0	0,28	0,60	0,15	0,42	0,42	„	0,67
		38,5	0,16	0,58	0,22	0,36	0,33	„	0,61

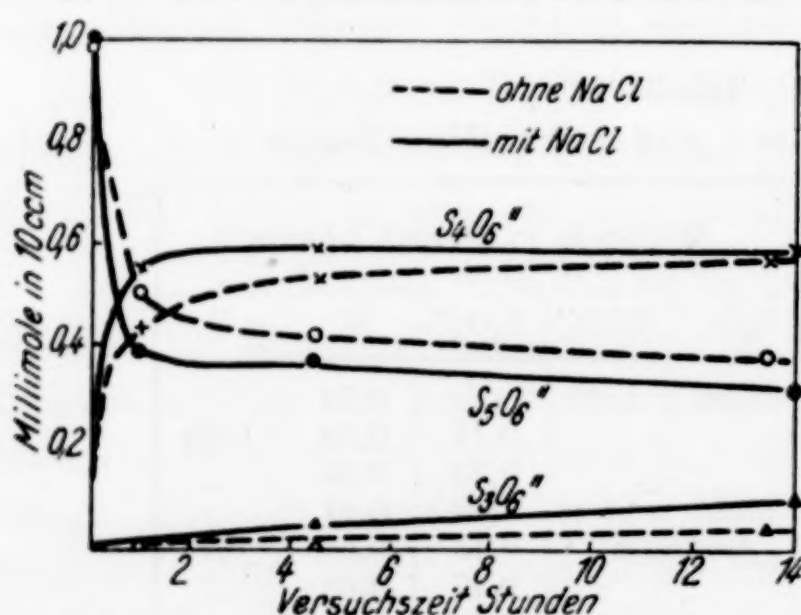


Abb. 6. Elektrolyteffekt bei der Reaktion von Pentathionsäure mit schwefliger Säure (Versuch 43 und 47)

Säure einen orientierenden Versuch über den Neutralsalzeinfluß durchgeführt, in dem wir unter sonst gleichen Versuchsbedingungen einmal 2n-Natriumchloridlösung und einmal reines Wasser als Lösungsmittel benutzten (Tabelle 17).

Sowohl für die Hauptreaktion (14) wie auch für die Nebenreaktion(11)

wird ein positiver Elektrolyteffekt festgestellt (vgl. Abb. 6). Doch zeigt der Verlauf der Kurven in Abb. 6, daß eine Erhöhung der Gesamtionenkonzentration anscheinend die Hauptreaktion (14) weniger stark beschleunigt als die Nebenreaktion (11).

Umsetzung zwischen $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ und H_2SO_3 in Molverhältnissen, die von 1:1 abweichen

Wenn die Reaktion (14) die Hauptreaktion des Sulfitabbaues der Pentathionsäure in stark saurem Medium ist, so muß man erwarten, daß eine Erhöhung der Anfangskonzentration an schwefliger Säure die Reaktion beschleunigt, d. h. es muß in dem rasch verlaufenden Anfangsstadium der Gesamtumsetzung eine höhere Konzentration an Thioschwefelsäure und Tetrathionsäure und eine geringere Konzentration an Pentathionsäure erhalten werden. Tabelle 18 bestätigt

Tabelle 18
Pentathionsäure und schweflige Säure
(Einfluß der H_2SO_3 -Konzentration)

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit	$\text{S}_5\text{O}_6''$	$\text{S}_4\text{O}_6''$	$\text{S}_3\text{O}_6''$	$\text{S}_2\text{O}_3''$	HSO_3'	S	H'
	° C	Std.							
43	10	0	0,98				1,00		0,25
		1,0	0,39	0,55	0,00	0,50	0,50	opal.	0,73
		4,5	0,37	0,59	0,05	0,47	0,48	trüb	0,72
		14,0	0,31	0,59	0,10	0,44	0,45	„	0,70
		20,0	0,28	0,60	0,15	0,42	0,42	„	0,67
		38,5	0,16	0,58	0,22	0,36	0,33	„	0,61
48	10	0	1,00				2,00		0,67
		1,0	0,15	0,72	0,13	0,87	1,13	—	1,06
		5,0	0,21	0,61	0,20	0,85	1,02	trüb	1,05
		13,5	0,23	0,56	0,37	0,77	0,81	„	0,88
		26,0	0,22	0,60	0,47	0,62	0,59	„	0,69

dies, wenn man die Werte vergleicht, die nach 1stündiger Versuchsdauer bei den Versuchen 43 und 48 erreicht werden. Auch eine Erhöhung der Pentathionsäurekonzentration (Tabelle 19, S. 302) verursacht eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Reaktion (14).

Es wurde in Versuch 49 tatsächlich sehr viel mehr Tetrathionat gefunden als in Versuch 43. Wegen des Gleichgewichtes (10) war eine gleichzeitige wesentliche Erhöhung der Thiosulfatmenge nicht zu erwarten; statt dessen schied sich in wachsendem Maße Schwefel ab.

Tabelle 19
Pentathionsäure und schweflige Säure
(Einfluß der $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ -Konzentration)

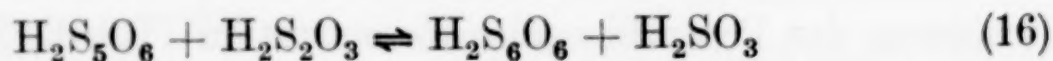
Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit							
	° C	Std.	$\text{S}_5\text{O}_6''$	$\text{S}_4\text{O}_6''$	$\text{S}_3\text{O}_6''$	$\text{S}_2\text{O}_3''$	HSO_3'	S	H'
43	10	0	0,98				1,00		0,25
		1,0	0,39	0,55	0,00	0,50	0,50	opal.	0,73
		4,5	0,37	0,59	0,05	0,47	0,48	trüb	0,72
		14,0	0,31	0,59	0,10	0,44	0,45	„	0,70
		20,0	0,28	0,60	0,15	0,42	0,42	„	0,67
		38,5	0,16	0,58	0,22	0,36	0,33	„	0,61
49	10	0	1,95				1,05		0,48
		0,7	0,93	0,95	0,08	0,55	0,53	trüb	0,82
		4,0	0,68	1,13	0,16	0,53	0,53	„	0,79
		12,0	0,59	1,10	0,28	0,52	0,51	„	0,74
		23,5	0,53	1,06	0,41	0,47	0,51	„	0,72
		30,0	0,49	1,02	0,49	0,46	0,47	„	0,69

Tabelle 20
Pentathionsäure und Thioschwefelsäure

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung						
	Temp.	Zeit							
	° C	Std.	$\text{S}_5\text{O}_6''$	$\text{S}_4\text{O}_6''$	$\text{S}_3\text{O}_6''$	$\text{S}_2\text{O}_3''$	HSO_3'	S	H'
50	10	0	1,00			1,00	0,50		0,47
		1,0	0,39	0,54	0,07	1,15	0,45	—	0,47
		4,5	0,30	0,56	0,15	1,13	0,43	opal.	0,40
		16,0	0,23	0,50	0,31	1,07	0,37	„	0,36
		23,7	0,20	0,48	0,38	1,04	0,34	trüb	0,31

Umsetzung zwischen $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Wir ließen äquivalente Mengen an Thioschwefelsäure und Pentathionsäure bei Gegenwart einer kleineren Menge schwefliger Säure (zur Stabilisierung der Thioschwefelsäure) aufeinander einwirken. Tabelle 20 zeigt, daß eine Aufschwefelung der Pentathionsäure durch Thioschwefelsäure etwa im Sinne der Gleichung



nicht stattfindet. Die Thiosulfatkonzentration nimmt im Laufe des Versuches nicht ab, sondern sie wird sogar noch größer. Im übrigen findet der übliche Abbau der Pentathionsäure durch schweflige Säure statt. Wenn das Gleichgewicht (16) wirklich bestehen sollte, so muß es weitestgehend auf der linken Seite liegen.

6. Reaktionen mit Hexathionsäure

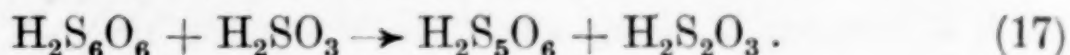
Die Untersuchung mit Hexathionsäure als Reaktionspartner konnte nur mehr oder weniger qualitative Ergebnisse haben, weil es bisher leider noch keine Methode gibt, um Hexathionsäure, Pentathionsäure und Tetrathionsäure einzeln nebeneinander quantitativ zu erfassen; bis jetzt kann man immer nur zwei der genannten Polythionsäuren nebeneinander bestimmen. Trithionsäure kann einzeln gemessen werden.

Wir setzten äquivalente Mengen von Hexathionsäure und schwefliger Säure bei einem $p_H \approx 1,2$ und bei einer Temperatur von 10° in 2n-Natriumchloridlösung miteinander um. Bereits nach 90 Minuten Versuchszeit fiel die qualitative Probe auf Hexathionat¹⁾ nur noch schwach positiv aus. Tabelle 21 gibt das Ergebnis dieses Versuches wieder unter der vereinfachenden Annahme, daß nach 90 Minuten bereits das gesamte Hexathionat umgewandelt war. Als hauptsächlichstes Reaktionsprodukt tritt zunächst Pentathionsäure auf, die im Laufe des Versuches dann ihrerseits weiter abgebaut wird.

Tabelle 21
Hexathionsäure und schweflige Säure

Nr.	Versuchs-		Millimole in 10 cm ³ Lösung							
	Temp.	Zeit	S ₆ O ₆ ''	S ₅ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₂ O ₃ ''	HSO ₃ '	S	H'
	° C	Std.								
51	10	0	1,00					1,00		0,63
		1,5	—	0,54	0,39	0,04	0,38	0,56	trüb	0,95
		9,5	—	0,34	0,54	0,09	0,36	0,54	„	0,88
		24,0	—	0,31	0,64	0,13	0,15	0,51	„	0,79

In stärker saurer Lösung ($p_H \approx 0,7$) ist die Hexathionsäure bei gleicher Ausgangskonzentration an $H_2S_6O_6$ und H_2SO_3 wesentlich beständiger. Noch nach 3,5 Stunden war die Hexathionsäure im Reaktionsgemisch deutlich nachweisbar. Die rasch verlaufende Hauptreaktion zwischen Hexathionsäure und schwefliger Säure ist vermutlich wie folgt zu formulieren:



Auch hier untersuchten wir den Neutralsalzeffekt; er war wieder positiv. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen war in Wasser

¹⁾ E. WEITZ u. F. ACHTERBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **61** (1928), 402; vgl. auch H. STAMM u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 424, Anm. 3.

als Lösungsmittel noch nach 23 Stunden Hexathionsäure nachweisbar, während in 2n-Kochsalzlösung nach 8 Stunden die Probe auf Hexathionsäure negativ ausfiel.

Ergebnis

In der Literatur über die WACKENRODER'sche Flüssigkeit finden sich verschiedene Ansichten darüber, welche Polythionsäure durch eine Hauptreaktion und welche durch Sekundärreaktionen entstehen. Während z. B. H. DEBUS¹⁾ und CH. J. HANSEN²⁾ die Ansicht vertreten, daß zuerst Tetrathionsäure gebildet werde und hieraus die anderen Polythionsäuren nachträglich entstehen, halten F. FOERSTER³⁾ sowie O. v. DEINES und H. GRASSMANN⁴⁾, ferner E. RIESENFELD und W. FELD⁵⁾ und schließlich J. JANICKIS⁶⁾ die Pentathionsäure für die primär entstehende Polythionsäure. Manche Autoren (vgl. F. FOERSTER und E. KIRCHEISEN⁷⁾) lassen auch Trithionsäure als Erstprodukt gelten.

Nach den Erfahrungen, die in früheren Arbeiten von H. STAMM und Mitarbeitern^{8, 9, 10, 11)} über die Bildung von Polythionsäuren gemacht worden sind, scheint es berechtigt anzunehmen, daß unter Bedingungen, wie sie in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit herrschen, Tetrathionsäure und Hexathionsäure in zwei Hauptreaktionen durch Kondensation von thioschwefliger Säure mit schwefliger Säure bzw. mit Thioschwefelsäure entstehen; die vorliegende Arbeit hat gezeigt, wie daraus durch weitere Einwirkung von schwefliger Säure oder von Thioschwefelsäure, die in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit als Zwischenprodukt vorkommt, Pentathionsäure und Trithionsäure als Folgeprodukte gebildet werden können.

In einem p_H -Bereich zwischen 0 und 2, wie man ihn bei der Herstellung einer WACKENRODER'schen Flüssigkeit durch Einleiten von H_2S und SO_2 in Wasser durchschreitet, können sich zwischen den

¹⁾ H. DEBUS, Liebigs Ann. Chem. **244** (1888), 76.

²⁾ CH. J. HANSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **66** (1933), 1007.

³⁾ F. FOERSTER, Z. anorg. allg. Chem. **139** (1924), 257.

⁴⁾ O. v. DEINES u. H. GRASSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 337.

⁵⁾ E. RIESENFELD u. W. FELD, Z. anorg. allg. Chem. **119** (1921), 225.

⁶⁾ J. JANICKIS, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935), 189.

⁷⁾ F. FOERSTER u. E. KIRCHEISEN, Z. anorg. allg. Chem. **177** (1929), 42.

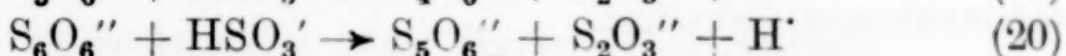
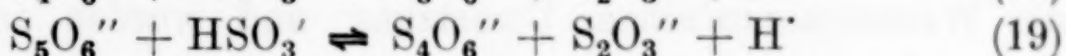
⁸⁾ H. STAMM u. H. WINTZER, Ber. deutsch. chem. Ges. **71** (1938), 2212.

⁹⁾ H. STAMM u. M. GOEHRING, Naturwiss. **27** (1939), 317.

¹⁰⁾ H. STAMM u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 413.

¹¹⁾ H. STAMM, W. W. MAGERS u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 184.

verschiedenen Polythionsäuren einerseits und schwefliger Säure bzw. Thioschwefelsäure andererseits folgende Gleichgewichte einstellen und Reaktionen abspielen:



Diese Umsetzungen konnten wir isolieren und messend verfolgen.

Für die Umkehrbarkeit des Vorganges (20) fanden wir bei unseren Versuchen keinen Hinweis.

Diese Reaktionszusammenhänge sind die Ursache dafür, daß man, wie schon H. DEBUS¹⁾ gefunden hat, nach dem Versetzen einer Lösung von Tri- oder Tetra- oder Pentathionsäure mit schwefliger Säure nach einiger Zeit in jedem Falle alle drei Polythionsäuren feststellen kann.

Selbstverständlich behaupten wir nicht, daß die angeführten Reaktionen die einzigen sind, die in einer WACKENRODER'schen Flüssigkeit mit ihren zahlreichen Schwefelverbindungen verschiedener Oxydationsstufen vor sich gehen können. Insbesondere sind noch in Betracht zu ziehen Folgereaktionen zwischen Schwefelwasserstoff und den Polythionsäuren²⁾.

Eine reaktionskinetisch besonders interessante Erscheinung beobachteten wir bei der Umsetzung zwischen Pentathionsäure und schwefliger Säure, sowie Hexathionsäure und schwefliger Säure; bei bestimmten Molverhältnissen der Ausgangsprodukte durchlaufen nämlich die Konzentrationen der auftretenden Reaktionsprodukte Thioschwefelsäure und Tetrathionsäure bzw. Pentathionsäure ein Maximum. Anscheinend haben wir es hier mit ähnlichen Reaktionszyklen zu tun, wie sie z. B. E. SCHRÖER³⁾ bei der Umsetzung zwischen Ferrosalz mit Salpetersäure bzw. salpetriger Säure beobachtet hat⁴⁾.

Zusammenfassung

An den Systemen Polythionsäure/ H_2SO_3 und Polythionsäure/ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wurden reaktionskinetische Messungen durchgeführt, bei denen wir die Konzentration der Reaktionsteilnehmer, die Temperatur und den Säuregrad veränderten. Vorzugsweise arbeiteten

¹⁾ H. DEBUS, Liebigs Ann. Chem. **244** (1888), 158, 179.

²⁾ Vgl. z. B. CH. J. HANSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933), 817.

³⁾ E. SCHRÖER Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931), 282; Z. physik. Chem. Abt. A **167** (1936), 20.

⁴⁾ Über Reaktionen mit Geschwindigkeitsumkehr vgl. auch H. SCHMID, Handbuch der Katalyse, Bd. 2, Wien 1940.

wir dabei in einem p_H -Bereich zwischen 0 und 2, wie man ihn bei der Herstellung einer WACKENRODER'schen Flüssigkeit durchschreitet. Als Polythionsäuren kamen Tri-, Tetra-, Penta- und Hexathionsäure zur Anwendung. Die untersuchten Reaktionen sind Teilvorgänge der WACKENRODER'schen Umsetzung und wurden in diesem Zusammenhang diskutiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für eine Sachbeihilfe zur Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Halle (Saale), *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1941

Zur Geschichte des Bromstickstoffes

Von L. BIRCKENBACH und M. LINHARD

Vor kurzem hat M. SCHMEISSER¹⁾ in dieser Zeitschrift eine Arbeit über Bromstickstoff veröffentlicht. Er beschreibt das aus Brom und Ammoniak erhaltene Hexaammoniakat dieses Stoffes als einen „intensiv rot gefärbten Körper, der in der Literatur bisher nicht beschrieben worden war“ oder eine „intensiv rubin- bis purpurrote Substanz, die bei -67° zerfällt“. Bezüglich der Konstitution wird jedoch ausdrücklich die Möglichkeit offen gelassen, daß es sich bei dem roten Körper um ein kompliziert zusammengesetztes Ammoniakat von Bromaminen handelt.

Wir bemerken hierzu, daß wir vor 11 Jahren bei der Prüfung der Reaktion von Bromoxycyan mit Ammoniak in Äthylchlorid²⁾ die „Entstehung eines dunkelrotvioletten Körpers, wie auch in einer Bromlösung mit Ammoniak allein bei Temperaturen nicht über -70° “ beobachteten und die Vermutung aussprachen, daß es sich dabei um „Monobromamin, Bromstickstoff oder um ein Ammoniakat dieser Körper handelt“.

Die am Beispiel des Bromoxycyans beobachtete Bildung von Bromstickstoff aus einem bromierten Säureamid und Ammoniak dürfte wegen der Vorbildung des auch im Bromstickstoff positiv gebundenen Broms und der guten Dosierungsmöglichkeit der Reaktionspartner weitere Versuche zur Gewinnung von $\text{NBr}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ auf diesem Wege, wie auch zur Darstellung ammoniakärmerer Ammoniakate des Bromstickstoffes oder von Bromaminen lohnen.

¹⁾ M. SCHMEISSER, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 284.

²⁾ L. BIRCKENBACH u. M. LINHARD, Ber. dtsh. chem. Ges. **62** (1929), 2265
Fußnote.

Clausthal, Chemisches Institut der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1941.

Zur Geschichte des Bromstickstoffs

Bemerkung zur
vorstehenden Abhandlung von L. BIRCKENBACH und M. LINHARD

VON MARTIN SCHMEISSER

Zu meinem Bedauern stelle ich fest, daß mir die in der von L. BIRCKENBACH und M. LINHARD angeführten Arbeit¹⁾ mitgeteilte Feststellung entgangen ist, da sie sich als Fußnote in einer dem von mir behandelten Thema fernerstehenden Arbeit: „Über das Mischhalogen Brom-Oxycyan“ findet.

Die Befunde von BIRCKENBACH und LINHARD decken sich mit den von mir getroffenen, jedoch ist es meiner Arbeit vorbehalten geblieben, erstmalig den „roten Körper“ in Substanz frei von anderen Reaktionsprodukten und Lösungsmitteln zu erhalten, der Analyse zu unterwerfen und festzustellen, daß es sich um das Ammoniakat des Bromstickstoffs handelt.

¹⁾ L. BIRCKENBACH und M. LINHARD, Ber. dtsh. chem. Ges. **62** (1929), 2261.

Königsberg (Pr.), *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juni 1941.

Nomenklatur-Richtsätze der Internationalen Union für Chemie

Vorbemerkungen der Redaktion

Die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ist bisher auf die Richtsätze der Internationalen Union für die Benennung anorganischer Verbindungen noch nicht eingegangen, da erst eine Besprechung in der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie des VDCh. abgewartet werden sollte. Diese Besprechung hat inzwischen am 15. Mai in Prag stattgefunden und zu folgendem Ergebnis geführt:

1. Ganz allgemein wurden die neuen Nomenklatur-Richtsätze begrüßt. Die Anwesenden waren sich darüber einig, daß es im Interesse der Vereinheitlichung der Benennungen erwünscht ist, diese Nomenklatur durchzuführen. Insbesondere sollte angestrebt werden, daß in den Zeitschriften, Hand- und Lehrbüchern, Firmenkatalogen und Patentschriften diese Nomenklatur einheitlich angewendet wird.

2. Bedenken wurden erhoben gegen die Bezeichnung „Dithionige“ statt „Unterschweflige“ Säure sowie gegen den Wegfall der einfachen und eingebürgerten Bezeichnungen wie „Natriumbicarbonat“ usw. Herr Professor REMY wurde gebeten, der Internationalen Union vorzuschlagen, daß die Bezeichnung „Unterschweflige“ Säure beibehalten wird, und daß Bezeichnungen wie: „Natriumbicarbonat“ als Trivialnamen weiter verwendet werden.

Weitere Bedenken wurden insbesondere gegen die Bezeichnung „Hydrogen“ für den Wasserstoff in sauren Salzen geäußert. Herr Professor REMY überzeugte jedoch die Anwesenden, daß es aussichtslos war, bei der Internationalen Union eine andere Bezeichnung, z. B. „Hydro“, durchzusetzen.

3. Schließlich wurde betont, daß die Bestimmung, wonach auch sehr lange Namen von Verbindungen stets ohne Bindestrich geschrieben werden sollen, lediglich ein Vorschlag ist; es sei durchaus zulässig, lange Namen durch kleine Zwischenräume (mit oder ohne Bindestrich) übersichtlicher zu gestalten.

Die Frage der Bezeichnung intermetallischer Verbindungen sowie allotroper Modifikationen wurde als besonders dringlich angesehen; es wurde eine Reihe von Vorschlägen gemacht, die der Internationalen Union unterbreitet werden sollen.

Die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie bittet ihre Mitarbeiter, sich in Zukunft nach Möglichkeit dieser neuen Nomenklatur zu bedienen. Die Redaktion wird, wie es bisher bereits gelegentlich geschehen ist, die Autoren gegebenenfalls um die Ermächtigung bitten, die dieser Nomenklatur nicht entsprechenden Bezeichnungen zu verändern. Ein Zwang in dieser Richtung wird selbstverständlich nicht ausgeübt werden.

**Internationale Union für Chemie, Kommission
für die Reform der Nomenklatur der anorganischen Chemie:
Richtsätze für die Benennung anorganischer Verbindungen¹⁾**

W. P. JORISSEN, Leiden (Vorsitzender), H. BASSETT, Reading,
A. DAMIENS, Paris, F. FICHTER, Basel, H. REMY, Hamburg

Inhaltsübersicht

Vorbemerkungen	311
A. Allgemeines	311
I. Namen und Formeln	311
II. Gebrauch des Bindestrichs	313
B. Binäre Verbindungen	314
I. Stellung der Bestandteile der Verbindung im Namen und in der Formel	314
II. Kennzeichnung des Mengenverhältnisses der Bestandteile	315
III. Bezeichnung intermetallischer Verbindungen	316
IV. Kennzeichnung der Masse, der Isotopie und des Ionisierungszustandes am Elementsymbol	317
V. Gruppenbezeichnungen	318
C. Ternäre, quaternäre usw. Verbindungen	318
D. Sauerstoffsäuren	319
E. Salze	323
I. Allgemeines	323
II. Saure Salze (Hydrogensalze)	324
III. Basische Salze	324
F. Verbindungen höherer Ordnung	325
I. Komplexverbindungen (Koordinationsverbindungen), Allgemeines	325
II. Isopolysäuren und ihre Salze	326
III. Heteropolysäuren und ihre Salze	330
IV. Doppelsalze	331
V. Hydrate, Ammoniakate und sonstige Additionsverbindungen	331

¹⁾ Abdruck aus: Ber. dtsh. chem. Ges. Abt. A **73** (1941), 53.

Vorbemerkungen

Ziel dieser Richtsätze ist die Vereinheitlichung in der Benennung anorganischer Verbindungen und die Beseitigung veralteter, falscher Bezeichnungen. Es wurde angestrebt, vor allem für den wissenschaftlichen Sprachgebrauch eine einheitliche, rationelle Nomenklatur der anorganischen Verbindungen zu schaffen. Dabei konnte fast durchgehend auf bereits bestehende Bezeichnungsweisen zurückgegriffen werden, so daß die Aufgabe im wesentlichen darin bestand, die in ein folgerichtiges System sich einfügenden Bezeichnungsweisen von den hierzu im Widerspruch stehenden zu sondern und, soweit notwendig, die dem zugrunde gelegten System entsprechenden Namen aufzustellen.

Die Frage der Registrierung anorganischer Verbindungen, beispielsweise in den Inhaltsverzeichnissen der Zeitschriften, liegt außerhalb des gegebenen Aufgabenkreises. Natürlich ist eine Vereinheitlichung in der Benennung der anorganischen Verbindungen auch für den besonderen Zweck der systematischen Berichterstattung von wesentlichem Interesse. Die Richtlinien wurden infolgedessen in Verbindung mit Fachgenossen ausgearbeitet, die auf diesem Gebiete über besondere Erfahrungen verfügen.

Auf die Frage der Benennung der einzelnen Elemente ist nicht eingegangen worden, da hierfür die Atomgewichtskommission zuständig ist.

Forscher, die neue Verbindungen finden, deren Benennung sich nicht ohne weiteres aus den vorliegenden Richtsätzen ergibt, werden eingeladen, sich bezüglich der Benennung mit der Nomenklaturkommission in Verbindung zu setzen.

A. Allgemeines

I. Namen und Formeln

Für die Bezeichnung einer chemischen Verbindung sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Sie kann erfolgen:

1. durch die Formeln,
2. durch den Namen.

Zu 1.: Es empfiehlt sich, zur Bezeichnung chemischer Verbindungen weitgehend von den Formeln Gebrauch zu machen, da die Formel das einfachste und eindeutigste Mittel zur Kennzeichnung der anorganischen Verbindungen darstellt. Sie ist überdies dem internationalen Verständnis unmittelbar zugänglich und zugleich durch Kürze und Raumersparnis im Satz ausgezeichnet.

Die Benutzung der Formel empfiehlt sich vor allem zur Bezeichnung komplizierter Verbindungen. Besondere Bedeutung kommt ihr zu bei der Abfassung präparativer Vorschriften, da sie Verwechslungen ausschließt. Abzusehen von der Benutzung der Formel ist natürlich in solchen Fällen, in denen eine Unklarheit herbeigeführt werden würde. Wird der Formel ein Geschlechtswort vorangestellt, so ist stets das sächliche Geschlechtswort zu gebrauchen.

Beispiele: Fällung mit H_2S — Behandeln mit gasförmigem HCl — wäßrige oder alkoholische HCl -Lösung — Durchleiten des Gases durch KOH -Lösung.

Zu 2.: Für die Namengebung liegen zwei Möglichkeiten vor:

- a) rationelle Namen,
- b) Trivialnamen.

Zu a): Bei der Verwendung der rationellen Namen ist es nicht immer erforderlich, im Namen die stöchiometrischen Verhältnisse zum Ausdruck zu bringen, falls damit nicht eine besondere Absicht verbunden wird, weil ein Blick auf die Formel die quantitative und atomistische Zusammensetzung ohne weiteres erkennen läßt.

In zahlreichen Fällen wird eine genügende Abkürzung des rationellen Namens bereits dadurch erreicht, daß aus diesem Zahlwörter, Wertigkeitsbezeichnungen und sonstige Kennzeichen fortgelassen werden, deren Angabe sich in dem gegebenen Zusammenhange erübrigt. Daher kann die Angabe der Wertigkeit oder der Atomverhältnisse bei Verbindungen von Elementen mit im allgemeinen konstanter Wertigkeit meist fortgelassen werden:

Beispiele: Aluminiumsulfat statt Aluminium(III)-sulfat.

Kaliumchloroplatinat statt Kaliumhexachloroplatinat(IV).

Kaliumcyanoferat(II) statt Kaliumhexacyanoferat(II).

Kaliumcyanoferat(III) statt Kaliumhexacyanoferat(III).

Zu b): Bei den Trivialbezeichnungen ist zu unterscheiden zwischen:

- aa) Reinen Trivialnamen,
- bb) falsch gebildeten Namen.

Zu aa): Als reine Trivialnamen gelten solche, die frei von falschen wissenschaftlichen Deutungsversuchen und sonstigen falschen chemischen Vorstellungen sind und in der Mehrzahl der Fälle dem anschaulichen Verwendungskreis der Verbindungen entnommen sind. Hierzu sind zu zählen Namen wie Salpeter — Ätzkalk — Ätznatron — gelbes Blutlaugensalz.

Die Verwendung derartiger reiner Trivialnamen ist zulässig.

Zu bb): Als falsch gebildete Namen sind solche anzusprechen, die ursprünglich als Bezeichnungen geschaffen wurden, um bestimmte Aussagen über die Zusammensetzung oder die Konstitution der betreffenden Verbindung zu machen, die jedoch mit unseren heutigen Vorstellungen und Erkenntnissen in Widerspruch stehen. Hierzu gehören Namen wie schwefelsaure Magnesia — kohlensaurer Kalk — salpetersaures Kali — essigsäure Tonerde — Cyankali. Diese Namen sind zwar volkstümlich, aber vom wissenschaftlichen Standpunkte aus falsch.

Die Benutzung derartiger Namen ist auf jeden Fall unzulässig. Sie sollten auch aus dem technischen Schrifttum und damit aus den Patentschriften verschwinden.

II. Gebrauch des Bindestrichs¹⁾

Auf die Zerlegung in die einzelnen Namensbestandteile durch Bindestriche soll, auch im Falle längerer Namen, möglichst verzichtet werden, sofern nicht eine Unterbrechung des Namens durch römische Ziffern erfolgt.

Also stets:	und nicht:
Kaliumchlorid	Kalium-chlorid
Kaliumaluminiumsulfat	Kalium-aluminium-sulfat
Natriumammoniumhydrogenphosphat	Natrium-ammonium- hydrogen-phosphat

In den Fällen, in denen entsprechend der obigen Festlegung ein Bindestrich erforderlich ist, ist mit kleinem Anfangsbuchstaben weiterzuschreiben, also:

Eisen(III)-sulfat,
Ammoniumeisen(II)-sulfat.

Ist das Wort Hydrat von einer (arabischen) Ziffer begleitet, so ist es mit großem Anfangsbuchstaben mit der Ziffer durch einen Bindestrich zu verknüpfen. Entsprechendes gilt für Peroxyhydrat und Ammoniakat (vgl. F, V, S. 331).

Für sonstige Wortbestandteile gelten die allgemeinen Regeln der Rechtschreibung. Beispiele:

Kupfersulfat-5-Hydrat,
Kobalt-Komplexverbindungen,
S-Halogenide.

¹⁾ Vgl. hierzu die Vorbemerkungen S. 309.
Z. anorg. allg. Chem. Bd. 247.

B. Benennung der binären Verbindungen

I. Stellung der Bestandteile der Verbindung im Namen und in der Formel

Bei binären Verbindungen ist, soweit es aus dem Charakter der Verbindung erkennbar ist, im Falle salzartiger und sonstiger heteropolarer Verbindungen der elektropositive Bestandteil sowohl in der Formel als auch im Namen stets an erster Stelle zu nennen. Dem Namen des stärker elektropositiven Bestandteils wird der mit der Endung „id“ versehene abgekürzte lateinische Name des stärker elektronegativen Bestandteils angefügt. Bei homöopolaren Verbindungen und in solchen Fällen, in denen nicht bekannt ist, welcher Bestandteil in der Verbindung als elektropositiv anzusprechen ist, wird derjenige Bestandteil zuerst genannt, der im freien Zustande stärker elektropositiven Charakter besitzt.

Beispiele: Natriumchlorid, Silbersulfid, Lithiumhydrid. — Borcarbid, Sauerstoffdifluorid.

Die hier vorgeschriebene Stellung der Bestandteile einer Verbindung gilt für den deutschen und englischen Sprachgebrauch. Für das Französische und Italienische gilt die umgekehrte Reihenfolge. Demzufolge werden im Französischen und Italienischen auch in den Formeln die Verbindungsbestandteile in der umgekehrten Reihenfolge geschrieben wie im Deutschen und Englischen. Derartige Unterschiede sind im Wesen der verschiedenen Sprachen begründet und lassen sich nicht beseitigen.

In einigen Sprachen sind auch Namen in Gebrauch, die durch bloßes Nebeneinanderstellen der Bestandteile ohne Anfügen einer Endung gebildet sind. Im Deutschen gebraucht man diese Bezeichnungsweise vor allem für die leichtflüchtigen Wasserstoffverbindungen (Beispiel: Chlorwasserstoff). Sie soll unbedingt auf homöopolare Verbindungen beschränkt werden; jedoch ist auch für diese in der Regel die erstangeführte Benennungsweise vorzuziehen.

Macht man von der Benennung durch bloßes Nebeneinanderstellen der Bestandteile Gebrauch, so ist der im freien Zustande stärker elektronegative Bestandteil zuerst zu nennen.

Beispiele: Chlorwasserstoff, Siliciumwasserstoffe. — Ferner: Schwefelkohlenstoff(besser: Kohlenstoffdisulfid), Chlorstickstoff(besser: Stickstofftrichlorid). — Jedoch nicht: Chlornatrium, Bromkalium, Schwefelsilber, sondern nur: Natriumchlorid usw.

II. Kennzeichnung des Mengenverhältnisses der Bestandteile

Für die Kennzeichnung des Mengenverhältnisses der Bestandteile in chemischen Verbindungen liegen zwei Möglichkeiten vor. Sie kann erfolgen:

1. durch die Wertigkeitsbezeichnung,
2. durch Angabe der stöchiometrischen Zusammensetzung (stöchiometrische Benennung) oder durch Angabe der Funktion (funktionale Benennung).

Zu 1.: Die Kennzeichnung der elektrochemischen Wertigkeit in den Verbindungsnamen hat ausschließlich durch die Stock'sche Bezeichnungsweise, d. h. durch römische Ziffern zu erfolgen, die in Klammern und ohne Bindestrich hinter den Namen des Elements gestellt werden, auf das sie sich beziehen. Der auf die Wertigkeitsbezeichnung folgende Teil des Namens der Verbindung wird mittels Bindestrichs angefügt und klein geschrieben.

Beispiele: CuCl = Kupfer(I)-chlorid.
 CuCl_2 = Kupfer(II)-chlorid.
 FeO = Eisen(II)-oxyd.
 Fe_3O_4 = Eisen(II, III)-oxyd.

Die früher gebräuchliche Kennzeichnung der Wertigkeit durch Endungen wie o, i (Ferro-, Ferri-) hat sich als unzweckmäßig erwiesen und sollte fortan nicht nur im wissenschaftlichen, sondern auch im technischen Schrifttum vollkommen vermieden werden.

Soll die Wertigkeit in der Formel bzw. bei Verwendung des Elementsymbols zum Ausdruck gebracht werden, so sind die sie kennzeichnenden römischen Ziffern dem betreffenden Symbol rechts oben anzufügen.

Beispiele: Cu^{I} -Salze.
 Fe^{II} -Verbindungen.

Zu 2.: Die Bezeichnung der stöchiometrischen Zusammensetzung erfolgt durch griechische Zahlwörter, die dem Bestandteil, auf den sie sich beziehen, ohne Bindestrich vorangestellt werden. Diese Art der Kennzeichnung der Mengenverhältnisse im Namen statt durch Angabe der Wertigkeit ist vor allem bei den homöopolaren Verbindungen üblich. Sie ist ferner geboten in Fällen, in denen die Zusammensetzung von derjenigen, die auf Grund der üblichen Wertigkeit zu erwarten wäre, abweicht oder in denen die elektrochemische Wertigkeit nicht bekannt ist. Das Zahlwort „Mono“ kann hierbei

meist fortgelassen werden. Die Zahl 8 ist durch „Okta“, die Zahl 9 durch „Ennea“ zu bezeichnen. Griechische Zahlwörter über 12 werden des leichteren Verständnisses wegen durch (gleichfalls ohne Bindestrich vorangestellte) arabische Ziffern ausgedrückt. Zur Angabe gebrochener Molzahlen werden ebenfalls arabische Ziffern benutzt; „ $\frac{1}{2}$ “ kann auch durch „Hemi“ ausgedrückt werden.

Statt der stöchiometrischen kann auch die funktionale Benennung angewandt werden. Der Gebrauch der letzteren ist besonders im Französischen üblich.

Beispiele:

Stöchiometrische Benennung		Funktionale Benennung
N_2O	= Distickstoff(mon)oxyd	—
NO	= Stickstoffoxyd	—
N_2O_3	= Distickstofftrioxyd	Salpetrigsäureanhydrid
NO_2	= Stickstoffdioxyd	—
N_2O_4	= Distickstofftetraoxyd	—
N_2O_5	= Distickstoffpentoxyd	Salpetersäureanhydrid
Ag_2F	= Disilberfluorid	—
$Fe(CO)_4$	= Eisentetracarbonyl	—
FeS_2	= Eisendisulfid	—

Schwerfälligen Namen ist die Formel vorzuziehen. So sollte man z. B. niemals sagen: $Na_{12}Hg_{13} = 12$ Natrium-13 Mercurid; in derartigen Fällen ist stets die Formel zu verwenden.

Veraltete und überflüssige Bezeichnungen wie Oxydul, Sulfür, Cyanür usw. für Verbindungen niedrigerer Oxydationsstufen sollten — auch wegen ihrer mangelnden Eindeutigkeit im Hinblick auf den französischen Sprachgebrauch¹⁾ — aus dem deutschen Sprachgebrauch verschwinden.

III. Bezeichnung intermetallischer Verbindungen

Die intermetallischen Verbindungen folgen hinsichtlich ihrer Existenzbedingungen nicht den Bildungsgesetzen der stöchiometrischen Verbindungen, da sie vielfach als Phasen mit einem mehr oder weniger großen Homogenitätsbereich angesprochen werden müssen. Es fehlt noch an einer klaren systematischen Gliederung und Erkennung der diese Verbindungsklasse beherrschenden Gesetzmäßigkeiten. Daher wäre der Versuch, zu einer Festlegung der Nomenklatur der intermetallischen Verbindungen zu kommen, verfrüht.

¹⁾ Im Französischen haben „sulfure“, „cyanure“ usw. die Bedeutung der deutschen Bezeichnung „Sulfid“, „Cyanid“ usw.

In Anbetracht dieser Sachlage sind auf diesem Gebiete Namensbildungen zu vermeiden und ist in allen Fällen ausschließlich die Formel zu verwenden, nach Möglichkeit unter Angabe der genauen Atomzahl. Ist die genaue Atomzahl nicht angebbar oder handelt es sich um eine intermetallische Verbindung mit größerem Homogenitätsbereich, so kann eine vereinfachte Formel benutzt werden, die die Verbindung in sinngemäßer Weise kennzeichnet. Soweit die Gefahr der Verwechslung mit einer stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindung besteht, empfiehlt es sich, die Verbindung durch einen über die Formel gesetzten Strich als eine solche von variabler Zusammensetzung zu kennzeichnen.

Beispiel: ZnAu stellt als β -Phase im System ZnAu eine in den Eigenschaften von den Komponenten Au und Zn abweichende intermetallische Verbindung dar, die homogen ist im Bereich zwischen 41 und 58 Atom-% Zn . Es gelten also als gleichberechtigt sämtliche Formeln zwischen $\text{Zn}_{41}\text{Au}_{59}$ und $\text{Zn}_{58}\text{Au}_{42}$, wofür lediglich abgekürzt ZnAu oder $\overline{\text{ZnAu}}$ geschrieben wird.

Verbindungen von nicht konstanter Zusammensetzung, wie $\overline{\text{ZnAu}}$, werden als „nichtdaltonide Verbindungen“ bezeichnet zum Unterschied von den „daltoniden Verbindungen“, d. h. den Verbindungen von konstanter Zusammensetzung.

Eine spätere Systematik der intermetallischen Verbindungen wird das Gebiet der Mischkristalle und der Überstrukturen mitberücksichtigen müssen¹⁾.

IV. Kennzeichnung der Masse, der Isotopie und des Ionisierungszustandes am Elementsymbol

Bei Kernreaktionen kann die übliche Kennzeichnung eines Elements durch das bloße Symbol nicht mehr als hinreichend bezeichnet werden; sie ist zu erweitern durch die Angabe der Masse und der Ordnungszahl.

Da die Stelle des rechten unteren Index neben dem Symbolzeichen bereits zur Kennzeichnung der stöchiometrischen Zusammensetzung besetzt ist und da weiterhin die Stelle rechts oben neben dem Symbol zur Kennzeichnung des Ionisierungszustandes dient, so bleiben für Ordnungszahl und Masse nur noch die entsprechenden Stellen links vom Symbolzeichen verfügbar.

¹⁾ Die Kommission möchte die Aufmerksamkeit der auf diesem Gebiet tätigen Fachgenossen darauf hinlenken, daß eine gewisse Vereinheitlichung der Bezeichnung der Modifikationen und der intermediären Phasen dringend erwünscht ist.

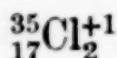
Es ist daher anzugeben:

rechts unten neben dem Symbolzeichen die Anzahl der Atome
rechts oben neben dem Symbolzeichen der Ionisierungszustand
links unten neben dem Symbolzeichen die Ordnungszahl
links oben neben dem Symbolzeichen die Masse.

Für das Elementsymbol gilt infolgedessen folgende Gesamtcharakterisierung:

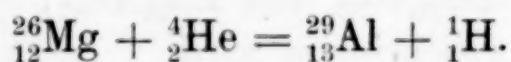
Masse		Ionisierungszustand
	Elementsymbol	
Ordnungszahl		Anzahl der Atome

Beispiel:



Hierunter ist zu verstehen die einfach ionisierte Chlormolekel Cl_2 mit der Ordnungszahl 17 und der Masse 35 für das Einzelatom.

Eine Reaktionsgleichung für Kernreaktionen hat demgemäß folgende Form:



V. Gruppenbezeichnungen

Die Verbindungen der Halogene sind als Halogenide (nicht als Haloide oder Halide) zu bezeichnen, die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur als Chalkogene und ihre Verbindungen als Chalkogenide.

Die Alkalimetalle sind nicht als „Alkalien“, die Erdalkalimetalle nicht als „Erdalkalien“ zu bezeichnen, da diese Namen die veralteten (und im wissenschaftlichen Sprachgebrauch zu vermeidenden) Bezeichnungen für die Oxyde dieser Metalle sind. In zusammengesetzten Wörtern dagegen ist der Gebrauch von „Alkali-“ und „Erdalkali-“ als Abkürzung für „Alkalimetall-“ und „Erdalkalimetall-“ allgemein üblich und statthaft¹⁾.

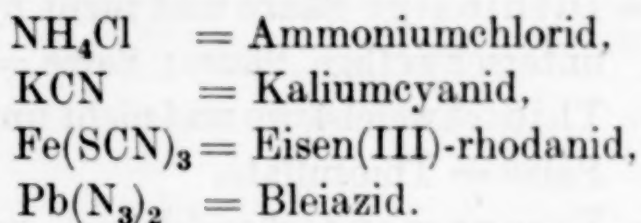
C. Ternäre, quaternäre usw. Verbindungen

Die vorstehenden Richtlinien, die an den binären Verbindungen entwickelt worden sind, gelten sinngemäß auch für Verbindungen von mehr als zwei Elementen.

Radikale, die besondere Namen tragen, werden bei der Namensbildung wie elementare Bestandteile einer Verbindung behandelt.

¹⁾ Entsprechend der zulässigen Abkürzung „Kohlen-“ für „Kohlenstoff-“ in manchen Kohlenstoffverbindungen.

Beispiele:



Sind mehrere elektropositive Bestandteile mit einem elektro-negativen Bestandteil verbunden, so gilt, entsprechend der für die binären Verbindungen getroffenen Festlegung, als Regel, daß der stärker elektropositive Bestandteil zuerst zu nennen ist. Entsprechend sollen, wenn eine Verbindung mehrere elektronegative Bestandteile enthält, diese nach Möglichkeit im Namen sowie in der Formel nach steigend elektronegativer Charakter geordnet werden.

An Stelle von Sauerstoff in Säureradikale eingetretener Schwefel soll allgemein durch „Thio-“ bezeichnet werden (vgl. unter D, S. 323). Daher heißen die Verbindungen des Radikals SCN: „Thiocyanate“ (Trivialname: „Rhodanide“), nicht: Sulfocyanate und auch nicht: Sulfo- oder Thiocyanide.

Für Mischsalze sind Namen wie: Bleichlorofluorid (statt: Bleichloridfluorid), Bleisulfochlorid (statt: Bleisulfidchlorid) zulässig.

Als Alumo-, Boro-, Beryllo- usw. -silicate sind nur solche Silicate zu bezeichnen, die Al, B, Be usw. an Stelle von Si enthalten.

Beispiele:

Orthoklas, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, ist ein Alumosilicat (Kalium-alumotrisilikat). Spodumen, $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, ist ein Aluminiumsilicat (Lithiumaluminium-disilicat).

Muskowit, $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, ist ein Aluminium-alumosilicat.

D. Sauerstoffsäuren

Für die Mehrzahl der wichtigen einfachen Sauerstoffsäuren bestehen seit langer Zeit eingebürgerte Namen, deren Änderung weder zweckmäßig noch notwendig ist. Festlegungen müssen lediglich in einer Reihe von Fällen getroffen werden, in denen sich im Laufe der Zeit durch das Nebeneinanderbestehen von zum Teil falschen Bezeichnungsweisen Unklarheiten herausgebildet haben.

Für die Säuren des Schwefels, Stickstoffs, Phosphors und Bors sind nebenstehend tabellarisch die wesentlichen Vertreter mit den für die Säure selbst sowie für ihre Salze zu benutzenden Namen zusammengestellt.

Zu der in der Tafel S. 321 gegebenen Festlegung ist in sechs Punkten die Entscheidung zu begründen:

1. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ = Dithionige Säure und nicht hydroschweflige oder unterschweiflige Säure; Salze = Dithionite¹⁾.
2. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = Thioschwefelsäure und nicht unterschweiflige Säure; Salze = Thiosulfate.
3. H_2SO_5 = Peroxymonoschwefelsäure und nicht Perschwefelsäure.
4. H_2NO_2 = Nitroxylsäure und nicht hydrosalpetrige Säure; Salze = Nitroxylate.
5. $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ = Tetraborsäure und nicht Pyroborsäure; Salze = Tetraborate.
6. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ Salze sind als Hypophosphate zu bezeichnen.

Zu 1. und 2.¹⁾: Der Name hydroschweflige Säure für die Verbindung $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ wurde auf Grund der irrtümlichen Annahme der Formel RHS_2O_4 für ihre Salze durch ihren Entdecker SCHÜTZENBERGER vorgeschlagen. Durch die spätere Feststellung von BERNTHSEN und BAZLEN, daß die Salze der Säure wasserstofffrei sind und der Formel $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entsprechen, hat diese Bezeichnung ihre Berechtigung verloren, da die Kennzeichnung „hydro“ als (übrigens nicht zu empfehlende) Abkürzung für „hydrogen“ nur für Verbindungen mit Wasserstoff Sinn hat. Aber auch der von BERNTHSEN und anderen vorgeschlagene Name „unterschweiflige Säure“ für die Verbindung $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ erscheint nicht zweckmäßig. Abgesehen davon, daß dieser Name Anlaß zu Verwechslungen bietet, solange die Bezeichnung der Thioschwefelsäure als „unterschweiflige Säure“ noch nicht völlig aus dem Schrifttum verschwunden ist, entspricht er nicht dem Gebrauch, diejenige Säure als „unter ige Säure“ zu benennen, in der das säurebildende Element im Durchschnitt je Atom um eine Oxydationsdoppelstufe tiefer liegt als in der durch die Endung -ig gekennzeichneten Säure (vgl.: chlorige Säure — unterchlorige Säure; salpetrige Säure — untersalpetrige Säure). Da in der Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ der Schwefel im Durchschnitt je Atom um eine Oxydationsdoppelstufe tiefer liegt als in der Dithionsäure, so muß gemäß den bei der Benennung der Sauerstoffsäuren allgemein befolgten Regeln die Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als dithionige Säure bezeichnet werden. Dieser Name enthält keine Aussage über die Konstitution der Verbindung.

Völlig verfehlt ist die häufig noch gebrauchte Benennung der Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als unterschweiflige Säure. Die Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ leitet sich von der Schwefelsäure, H_2SO_4 , dadurch ab, daß darin ein Sauer-

¹⁾ Vgl. hierzu die Vorbemerkungen S. 309.

Formel	Säure	Salze
Säuren und Salze des Schwefels:		
H_2SO_2 . . .	Sulfoxylsäure	Sulfoxylate
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$. . .	Dithionige Säure	Dithionite
H_2SO_3 . . .	Schweflige Säure	Sulfite
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$. . .	Thioschweflige Säure	Thiosulfite
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$. . .	Pyroschweflige Säure	Pyrosulfite
H_2SO_4 . . .	Schwefelsäure	Sulfate
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. . .	Thioschwefelsäure	Thiosulfate
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. . .	Pyroschwefelsäure	Pyrosulfate
H_2SO_5 . . .	Peroxymonoschwefelsäure	Peroxymonosulfate
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$. . .	Dithionsäure	Dithionate
$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$. . . ($x = 3,4$ usw.)	Polythionsäuren	Polythionate
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. . .	Peroxydischwefelsäure	Peroxydisulfate
Säuren und Salze des Stickstoffs:		
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$. . .	Untersalpetrige Säure	Hyponitrite
H_2NO_2 . . .	Nitroxylsäure	Nitroxylate
HNO_2 . . .	Salpetrige Säure	Nitrite
HNO_3 . . .	Salpetersäure	Nitrate
HNO_4 . . .	Peroxyalpersäure	Peroxynitrate
Säuren und Salze des Phosphors:		
H_3PO_2 . . .	Unterphosphorige Säure	Hypophosphite
H_3PO_3 . . .	Phosphorige Säure	Phosphite
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$. . .	Pyrophosphorige Säure	Pyrophosphite
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$. . .	Unterphosphorsäure	Hypophosphate
H_3PO_4 . . .	(Ortho)phosphorsäure	(Ortho)phosphate
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. . .	Pyrophosphorsäure	Pyrophosphate
HPO_3 . . .	Metaphosphorsäure	Metaphosphate
H_3PO_5 . . .	Peroxymonophosphorsäure	Peroxymonophosphate
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$. . .	Peroxydiphosphorsäure	Peroxydiphosphate
Säuren und Salze des Bors:		
H_3BO_2 . . .	Borige Säure	—
$\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_4$. . .	Unterborsäure	Hypoborate
H_3BO_3 . . .	Orthoborsäure	Orthoborate
HBO_2 . . .	Metaborsäure	Metaborate
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$. . .	Tetraborsäure	Tetraborate
Über sonstige Polyborsäuren und Polyborate vgl. unter F, II.		

stoffatom durch Schwefel ersetzt ist. Demgemäß muß sie Thio-schwefelsäure genannt werden; denn allgemein wird an Stelle von Sauerstoff eingetretener Schwefel durch „Thio“ bezeichnet (vgl. weiter unten).

Berechtigt wäre der Name „unterschweflige Säure“ für die Säure H_2SO_2 . Für diese soll aber der eingebürgerte Name „Sulfoxylsäure“ beibehalten werden. Der Name „unterschweflige Säure“ soll demnach ganz verschwinden.

Zu 3.: Es ist zu unterscheiden zwischen denjenigen Säuren bzw. Salzen, die durch Substitution aus dem Wasserstoffperoxyd ent-

stehen und infolgedessen peroxydisch gebundenen Sauerstoff —O—O— enthalten, und denjenigen, die sich von den höchsten Oxydationsstufen einiger Elemente ableiten und frei von peroxydischem Sauerstoff sind.

Die zuletzt genannten, wie NaClO_4 , KMnO_4 , sind mit Recht als Persalze zu bezeichnen. Die ersteren dagegen, wie $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_8$, R_3PO_5 , sind gegen die eigentlichen Persalze abzugrenzen und als Peroxysalze, die ihnen entsprechenden Säuren als Peroxysäuren zu bezeichnen.

Beispiele:

H_2SO_5 = Peroxymonoschwefelsäure,

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ = Peroxydiphosphorsäure,

NH_4BO_3 = Ammoniumperoxyborat.

Entsprechend sind auch die dem H_2O_2 analogen Oxyde als Peroxyde und nicht als Superoxyde oder Hyperoxyde zu bezeichnen.

Zu 4.: Die Säure H_2NO_2 , die als hydrosalpetrige Säure bezeichnet wird, ist in Analogie zu der Sulfoxylsäure H_2SO_2 richtiger als Nitroxylsäure zu bezeichnen. Das von ZINTL erhaltene Natriumsalz Na_2NO_2 ist dementsprechend Natriumnitroxylat zu nennen.

Zu 5.: Die Vorsatzworte „Ortho“, „Meta“ und „Pyro“ werden im allgemeinen in dem Sinne gebraucht, daß als „Orthosäuren“ die höchst hydroxylierten im freien Zustande oder in Form von Salzen oder organischen Derivaten bekannten Säuren bezeichnet werden.

Beispiele:

H_3BO_3 = Orthoborsäure H_3PO_4 = Orthophosphorsäure

H_4CO_4 = Orthokohlensäure H_6TeO_6 = Orthotellursäure

H_4SiO_4 = Orthokieselsäure H_5JO_6 = Orthoüberjodsäure.

Die Pyro- und Metasäuren leiten sich von den Orthosäuren durch stufenweisen Austritt von Wasser ab. Als Pyrosäuren sind diejenigen zu bezeichnen, die aus 2 Mol der Orthosäure durch Verlust von 1 Mol H_2O entstehen (Beispiele: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$). Da die Polyborsäure $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($= 2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wasserärmer ist als die Metaborsäure HBO_2 ($= \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), so darf, um eine Durchbrechung der Regel zu vermeiden, die Säure $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nicht als Pyroborsäure bezeichnet werden. Sie ist entsprechend den Richtsätzen für die Benennung der Isopolysäure (vgl. F,II) als Tetraborsäure zu bezeichnen.

Zu 6.: Die Salze derjenigen Säuren, die die Vorsilbe „Unter“ tragen, werden als Hypoverbindungen bezeichnet. Die Salze der Unterphosphorsäure sind dementsprechend als Hypophosphate zu bezeichnen.

Ersatz von O durch S. — Diejenigen Säuren, die sich von Sauerstoffsäuren durch Austausch von O-Atomen gegen S-Atome ableiten, sind als Thiosäuren, ihre Salze als Thiosalze zu bezeichnen.

Beispiele:

H_2CS_3 = Trithiokohlensäure,

Na_3SbS_4 = Trinatriumtetrathioantimonat (kurz: Natriumthioantimonat).

Gruppe $[\text{H}_3\text{O}]^+$. — Soll beim Wasserstoffion hervorgehoben werden, daß es (in wäßriger Lösung oder in einer Verbindung) in der Form $[\text{H}_3\text{O}]^+$ vorliegt, so ist es zweckmäßig als Hydronium-Ion (nicht als Hydroxonium-Ion) zu bezeichnen.

E. Salze

I. Allgemeines

Salze sind stets in der Weise zu benennen, daß dem Namen des Metalls bzw. dem des elektropositiven Radikals der Name des Säurerestes, der die Endung at, it oder id trägt, angehängt wird.

Beispiel:

Silbernitrat — Magnesiumsulfat — Calciumcarbonat

Natriumnitrit — Eisensulfid — Kaliumcyanid.

Die mit Hilfe der deutschen Namen der Säuren gebildeten Bezeichnungen von Salzen, wie salpetersaures Silber, schwefelsaures Magnesium, kohlensaures Calcium, sind im wissenschaftlichen Sprachgebrauch zu vermeiden; ihre Verwendung in volkstümlichen Darstellungen ist zulässig. Falsch ist es dagegen, in diesem Zusammenhange die Namen der Metalloxyde statt derer der Metalle zu gebrauchen.

Es ist also unzulässig zu sagen:

Salpetersaures Silberoxyd statt salpetersaures Silber, schwefelsaure Magnesia statt schwefelsaures Magnesium, kohlensaurer Kalk statt kohlensaures Calcium.

Auf gemischte Salze (Mischsalze) sind die unter C angeführten Richtsätze anzuwenden.

Beispiele:

KNaCO_3 = Kaliumnatriumcarbonat,

KCaPO_4 = Kaliumcalciumphosphat,

NH_4MgPO_4 = Ammoniummagnesiumphosphat.

Salze von Stickstoffverbindungen sind, wenn sie als Koordinationsverbindungen, entsprechend dem Ammoniumchlorid,

NH_4Cl , aufgefaßt werden, als onium- bzw. inium-Verbindungen zu bezeichnen.

Beispiele:

Tetramethylammoniumchlorid — Hydraziniumdichlorid —
Pyridiniumchlorid.

Werden die Stickstoffverbindungen jedoch als Additionsverbindungen aufgefaßt, so gelten die für diese aufgestellten Richardsätze; vgl. F, V (S. 331).

II. Saure Salze (Hydrogensalze)¹⁾

Die rationellen Namen für die sauren Salze werden unter Verwendung der Bezeichnung „hydrogen“ für die in ihnen enthaltenen Wasserstoffatome gebildet. Unter den elektropositiven Bestandteilen ist der Wasserstoff („hydrogen“) stets an letzter Stelle zu nennen.

Beispiele:

KHSO_4 = Kaliumhydrogensulfat,
 NaHCO_3 = Natriumhydrogencarbonat,
 Na_2HPO_4 = Dinatriumhydrogenphosphat,
 NaH_2PO_4 = Natriumdihydrogenphosphat.

In verwickelten Fällen ist auch hier die Formel zu benutzen:

Beispiele:

$4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_8\text{H}_6(\text{SO}_4)_7$ rationell: Oktakaliumhexahydrogenheptasulfat,
 $5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ rationell: Pentakaliumtrihydrogentetrasulfat.

Soll nicht so sehr die Zusammensetzung als vielmehr der Verbindungstypus betont werden, so können auch die Bezeichnungen saure Salze (einfachsaure, zweifachsaure usw.) sowie primäre, sekundäre, tertiäre usw. Salze gebraucht werden.

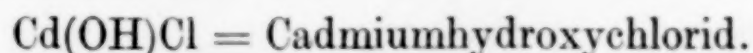
Die Bezeichnung nach dem Säure-Base-Verhältnis durch „bi“ ist nicht im Einklang mit den Grundsätzen der rationellen Nomenklatur; es ist also falsch, zu sagen: Bicarbonat, Bisulfat, Bisulfit¹⁾.

III. Basische Salze

Basische Salze mit nachweisbaren Hydroxylgruppen sind, soweit sie als Additionsverbindungen von Hydroxyden an neutrale Salze aufgefaßt und dementsprechend benannt werden, als Hydroxysalze zu bezeichnen.

¹⁾ Vgl. dazu die Vorbemerkungen S. 309.

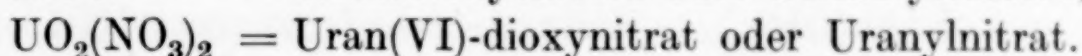
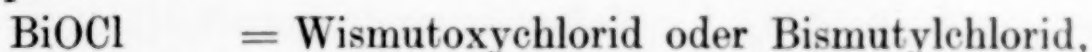
Beispiel:



Für im Komplex gebundene Hydroxylgruppen gilt die WERNER'sche Nomenklatur; danach sind die Hydroxylgruppen als Hydroxo- bzw. ol-Gruppen zu bezeichnen.

Basische Salze, in denen neben Säureresten Sauerstoffatome an das Metall gebunden sind, werden als Oxysalze bezeichnet. Enthalten diese Salze Radikale mit besonderer Bezeichnung, so können auch die von diesen sich ableitenden Namen verwendet werden.

Beispiele:



Für im Komplex gebundene Sauerstoffatome gilt die WERNER'sche Nomenklatur; die Sauerstoffatome sind als Oxoatome zu bezeichnen.

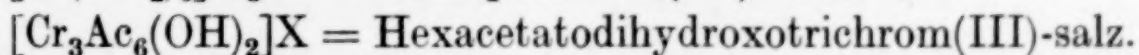
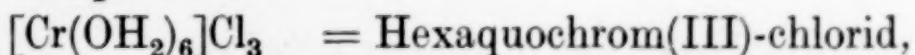
F. Verbindungen höherer Ordnung

I. Komplexverbindungen (Koordinationsverbindungen) Allgemeines

Für die Benennung der Koordinationsverbindungen bleibt die von A. WERNER geschaffene Nomenklatur maßgebend, deren Wert darin liegt, daß sie gestattet, das Gesamtgebiet einheitlich darzustellen. Eine Abänderung erfährt lediglich die Bezeichnung der Wertigkeit. Um, ganz im Sinne WERNER's, für diese eine einheitliche Kennzeichnung sowohl auf dem Gebiete der einfachen Verbindungen als auch auf dem der Koordinationsverbindungen zu schaffen, wird die bei ersteren bereits durchgeführte STOCK'sche Wertigkeitsbezeichnung auf die Koordinationsverbindungen übertragen.

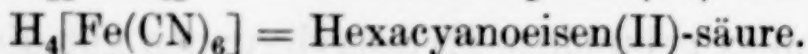
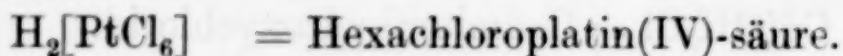
Bei kationischen Komplexen wird, in entsprechender Weise wie bei den einfachen Verbindungen, die die Wertigkeit bezeichnende römische Ziffer dem Namen des Elements, auf das sie sich bezieht, in Klammern angefügt und mit einem Bindestrich zu dem weiteren Namensteil übergeleitet.

Beispiele:



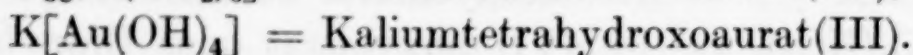
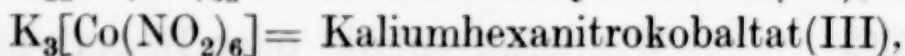
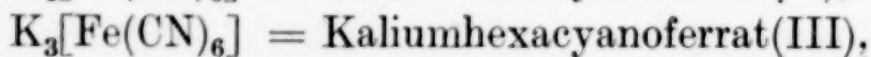
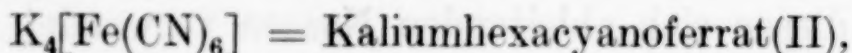
Bei den anionischen Komplexen der Säuren wird in gleicher Weise verfahren.

Beispiele:



Bei den anionischen Komplexen der Salze wird die Wertigkeit des Zentralatoms des betreffenden Komplexes bezeichnende Ziffer dem auf at endigenden Namen des Komplexes in Klammern angefügt.

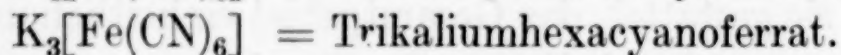
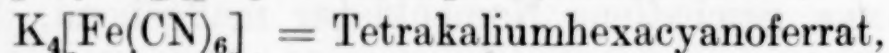
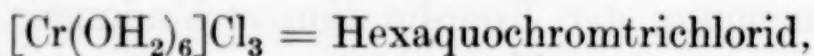
Beispiele:



Bei ungeladenen Komplexen (Nichtelektrolyten) ist die Angabe der Wertigkeit des Zentralatoms nicht erforderlich. Soll sie besonders hervorgehoben werden, so ist wie bei den kationischen Komplexen (vgl. oben) zu verfahren.

Die Wertigkeitsbezeichnung ist entbehrlich, wenn die Zahl der ionogen gebundenen Atome oder Gruppen im Namen angegeben wird.

Beispiele:



Diese Bezeichnungsweise empfiehlt sich jedoch nur in den Fällen, in denen die elektrochemische Wertigkeit des Zentralatoms nicht oder nicht sicher bekannt ist, wie z. B. in den Verbindungen, die NO im Komplex enthalten.

Reihenfolge der Liganden. — Innerhalb der im Komplex stehenden koordinativ gebundenen Liganden werden im Namen an erster Stelle genannt die Acidoreste, wie Chloro (Cl), Cyano (CN), Cyanato (OCN), Rhodan(at)o (SCN), Sulfato (SO_4), Nitro (NO_2), Nitrito (ONO), Oxal(at)o (C_2O_4) und Hydroxo (OH). Es folgen dann die nullwertigen Reste: Aquo (H_2O), die substituierten Amine [$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 = \text{en}$] und zuletzt Ammin (NH_3).

II. Isopolysäuren und ihre Salze

Unter Isopolysäuren im weitesten Sinne sind Säuren zu verstehen, die durch Zusammentritt von zwei oder mehr Molekeln einer und derselben Säure unter Abspaltung von Wasser entstanden gedacht

werden können. (In diesem Sinne sind auch die Pyrosäuren, die aus der Orthosäure durch Wasserabspaltung entstehen, unter die Isopolysäuren einzureihen).

Wenn auch für die Polysäuren in erhöhtem Maße die Weisung gilt, in komplizierten Fällen die Verbindung durch die Formel zu charakterisieren, so ist doch andererseits eine rationelle Nomenklatur, zumindest für die Bezeichnung von Verbindungsgruppen, erforderlich.

Zu den Isopolysäuren gehören als besonders bedeutsame Vertreter die Borsäuren, Kieselsäuren, Molybdänsäuren, Wolframsäuren und Vanadinsäuren, an denen infolgedessen die Richtlinien dargelegt werden sollen.

Ohne auf die heute noch undurchsichtige und unabgeschlossene Frage der Konstitution dieser Verbindungen näher eingehen zu müssen, und damit infolge etwaiger Änderungen in der Auffassung ein ungesichertes Moment in die Bezeichnungsweise hineinzutragen, wird vorgeschlagen, stets die Auflösung der Bruttoformel in das Baseanhydrid-Säureanhydrid-Verhältnis vorzunehmen. Hiermit ist eine klare, eindeutige und der Systematik besonders zugängliche Ausdrucksform für diese Verbindungsklasse gegeben. Die Kennzeichnung durch das Baseanhydrid-Säureanhydrid-Verhältnis hat bei der systematischen Beschreibung der Polysäuren und ihrer Salze in dem grundlegenden GMELIN'schen Handbuch der anorganischen Chemie bereits ihre vielfältige Bewährung gefunden und stets eine widerspruchsfreie Eingliederung selbst der komplizierten Verbindungen ermöglicht.

Für die Namenbildung liegen folgende gleichwertige Möglichkeiten vor:

1. Die Zusammensetzung wird unter Zugrundelegung der einfachsten Bruttoformel durch griechische Zahlwörter angegeben, entsprechend wie bei sonstigen Verbindungen (vgl. B,II).

2. Die einfachste die analytische Zusammensetzung wiedergebende Formel wird nach dem Verhältnis Baseanhydrid : Säureanhydrid aufgelöst; das Verhältnis Baseanhydrid : Säureanhydrid wird im Namen durch eine in Klammern gesetzte Verhältniszahl in arabischen Ziffern angegeben.

Bei der Zusammensetzung des Namens ist in beiden Fällen der basische Bestandteil vor dem sauren zu nennen. Die Säurewasserstoffatome sind durch „hydrogen“ auszudrücken und stets anzuführen (also auch im Namen der freien Säure).

Nachstehend sind die Richtlinien für eine Anzahl Borate, Silicate, Molybdate, Wolframate und Vanadate durchgeführt:

Bruttoformel	Namenbildung durch griechische Zahlwörter	Nach dem Verhältnis Baseanhydrid : Säureanhydrid aufgelöste Formel	Namenbildung durch Verhältniszahl	Bisher gebräuchliche Namen
Borate				
Na_3BO_3	Trinatrium(mono)-borat	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	Natrium(3 : 1)-borat	Orthoborat
$\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$	Tetranatrium-diborat	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	Natrium(2 : 1)-borat	Pyroborat
NaBO_2	Mononatrium-(mono)borat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	Natrium(1 : 1)-borat	Metaborat, Monoborat
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Dinatriumtetra-borat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	Natrium(1 : 2)-borat	Tetraborat, Pyroborat
NaB_3O_5	Natriumtriborat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	Natrium(1 : 3)-borat	Hexaborat, Triborat
$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$	Dinatriumokta-borat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$	Natrium(1 : 4)-borat	Oktaborat, Tetraborat
NaB_5O_8	Natriumpentaborat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$	Natrium(1 : 5)-borat	Dekaborat, Pentaborat
$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{O}_{19}$	Dinatriumdodeka-borat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$	Natrium(1 : 6)-borat	Dodekaborat, Hexaborat
Silikate				
Na_4SiO_4	Tetranatrium-(mono)silicat	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	Natrium(2 : 1)-silicat	Orthosilicat
$\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	Hexanatriumdisilicat	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	Natrium(3 : 2)-silicat	Pyrosilicat
$\text{Na}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$	Oktanatriumtrisilicat	$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	Natrium(4 : 3)-silicat	Pyrosilicat
Na_2SiO_3	Dinatrium(mono)-silicat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	Natrium(1 : 1)-silicat	Metasilicat
$\text{Na}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}$	Hexanatriumtetrasilicat	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	Natrium(3 : 4)-silicat	Metasilicat
$\text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8$	Tetranatriumtrisilicat	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	Natrium(2 : 3)-silicat	Metasilicat
$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	Dinatriumtrisilicat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	Natrium(1 : 3)-silicat	Metasilicat
Molybdate				
Na_2MoO_4	Dinatrium(mono)-molybdat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$	Natrium(1 : 1)-molybdat	normales Molybdat
$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	Dinatriumdimolybdat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$	Natrium(1 : 2)-molybdat	Dimolybdat
$\text{Na}_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}$	Dekanatriumdodekamolybdat	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3$	Natrium(5 : 12)-molybdat	Paramolybdat
$\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	Dinatriumtrimolybdat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$	Natrium(1 : 3)-molybdat	Trimolybdat
$\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	Dinatriumtetramolybdat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$	Natrium(1 : 4)-molybdat	Tetramolybdat
usw. bis $\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{MoO}_3$				

Bruttoformel	Namenbildung durch griechische Zahlwörter	Nach dem Verhältnis Baseanhydrid : Säureanhydrid aufgelöste Formel	Namenbildung durch Verhältniszahl	Bisher gebräuchliche Namen
Wolframate				
Na_2WO_4	Dinatrium(mono)-wolframat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$	Natrium(1:1)-wolframat	normales Wolframat
$\text{Na}_4\text{W}_3\text{O}_{11}$	Tetranatrium-triwolframat	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3$	Natrium(2:3)-wolframat	normales Wolframat
$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	Dinatriumdiwolframat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$	Natrium(1:2)-wolframat	Diwolframat
$\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$	Dekanatriumdodekawolframat	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$	Natrium(5:12)-wolframat	Parawolframat
$\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$	Dinatriumtriwolframat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3$	Natrium(1:3)-wolframat	Triwolframat
$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$	Dinatriumtetrawolframat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$	Natrium(1:4)-wolframat	Tetrawolframat, mit Wasser: Metawolframat
	usw.			
$\text{Na}_2\text{W}_8\text{O}_{25}$	Dinatriumoktawolframat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{WO}_3$	Natrium(1:8)-wolframat	Oktawolframat
Vanadate				
Na_3VO_4	Trinatrium(mono)-vanadat	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$	Natrium(3:1)-vanadat	normales Orthovanadat
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$	Tetranatriumdivanadat	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$	Natrium(2:1)-vanadat	Pyrovanadat
NaVO_3	Natrium(mono)-vanadat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$	Natrium(1:1)-vanadat	Metavanadat
$\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$	Dinatriumtetra- vanadat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$	Natrium(1:2)- vanadat	Tetравanadat
NaV_3O_8	Natriumtrivanadat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$	Natrium(1:3)- vanadat	Hexavanadat

In komplizierteren Fällen wird am besten die Formel benutzt. Wenngleich eine folgerichtige Benennung auch in solchen Fällen ohne weiteres möglich ist, so ergeben sich dann doch Namen von unbequemer Länge. Z. B. $\text{Ba}_2(\text{VO}_2)\text{H}_2(\text{V}_5\text{O}_{16})$ Dibariumvanadyldihydrogenpentavanadat.

Entsprechend werden beispielsweise die Verbindungen der Wolframsäure mit organischen Anhydrobasen als „Wolframate organischer Basen“ zusammengefaßt. Dieser Gruppenbezeichnung sind untergeordnet die Untergruppen: Methylammoniumwolframate, Propylammoniumwolframate usw., denen die einzelnen Verbindungen dann lediglich mit ihrer Formel folgen, da der Versuch einer Namenbildung bei den einzelnen Verbindungen zu einer zu schwerfälligen Versinnbildlichung ihrer Zusammensetzung führen würde.

III. Heteropolysäuren und ihre Salze

Die Formeln der Heteropolysäuren bzw. ihrer Salze werden in entsprechender Weise wie bei den Isopolysäuren aufgelöst; dabei wird die einfachste Formel, welche die analytische Zusammensetzung ausdrückt, zugrunde gelegt.

Die Auflösung erfolgt

für die Säure in: Nichtmetallsäure — Oxyd des säurebildenden Metalls — Wasser,

für das Salz in: Salz der Nichtmetallsäure [gegebenenfalls aufgelöst in das Verhältnis Baseanhydrid : Säureanhydrid¹⁾] — Oxyd des säurebildenden Metalls — Wasser.

Die aus der einfachsten Formel sich ergebende Anzahl der Atome der beiden säurebildenden Elemente wird im Namen der Verbindung, je nachdem, ob man die Formel nach dem Baseanhydrid-Säureanhydridverhältnis aufgelöst hat oder nicht, durch arabische Ziffern oder durch griechische Zahlwörter ausgedrückt. Das Oxyd des säurebildenden Metalls kann bezeichnet werden entweder mit dem Namen des ihm entsprechenden Säureradikals unter Anhängen der Endung „o“ (z. B.: Wolframato-) oder mit dem Namen der ihm entsprechenden Säure (z. B.: Wolframsäure-, als Abkürzung für: Wolframsäureanhydrid-). In der Regel wird man hier die Namen nur gebrauchen zur zusammenfassenden Bezeichnung von Verbindungsgruppen (z. B. Dodekamolybdatophosphate oder Verbindungen der Dodekamolybdatophosphorsäure). Für einzelne Verbindungen wird man meist die Formel verwenden.

Beispiele:

$R_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	oder	$3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3$
Dodekamolybdatophosphate		24-Molybdänsäure-2-phosphate
$R_3PO_4 \cdot 12WO_3$	oder	$3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3$
Dodekawolframato-phosphate		24-Wolframsäure-2-phosphate
$2R_5PO_5 \cdot 17WO_3$	oder	$5R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 17WO_3$
17 Wolframato-diphosphate		17-Wolframsäure-2-phosphate
$R_5BO_4 \cdot 12WO_3$	oder	$5R_2O \cdot B_2O_3 \cdot 24WO_3$
Dodekawolframato-borate		24-Wolframsäure-2-borate
$R_8SiO_6 \cdot 12WO_3$	oder	$4R_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$
Dodekawolframato-silikate		12-Wolframsäure-1-silikate
usw.		

¹⁾ Diese Auflösung empfiehlt sich, wenn dadurch ein einfacheres Zahlenverhältnis erzielt werden kann.

IV. Doppelsalze

Die Namen der Doppelsalze werden durch Aneinanderreihen der Namen der einfachen Salze, aus denen sie sich zusammensetzen, gebildet. Dabei ist die Reihenfolge der kationischen Bestandteile durch ihren abnehmenden elektropositiven Charakter gegeben. Gemeinsame Bestandteile der Salze sind nur einmal zu nennen.

Beispiele:

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 = \text{Kaliummagnesiumchlorid},$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 = \text{Natriumcalciumsulfat},$

$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} = \text{Calciumchloridaluminat},$

$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 = \text{Kaliumchlorid-Magnesiumsulfat}.$

In dem an dritter Stelle genannten Beispiel ist nur die Gruppenbezeichnung gegeben, der die einzelnen dahingehörenden Verbindungen unterzuordnen sind.

V. Hydrate, Ammoniakate und sonstige Additionsverbindungen

Für Verbindungen, die H_2O -, H_2O_2 - oder NH_3 -Molekeln enthalten, sollen als Sammelnamen die Bezeichnungen: Hydrate, Peroxyhydrate (nicht Perhydrate) und Ammoniakate gebraucht werden. Zur Bezeichnung der Anzahl dieser Molekeln dient entweder das griechische Zahlwort oder die arabische Ziffer. Über die Schreibweise vgl. unter A, II. (S. 313).

In Einzelnamen von Additionsverbindungen kann H_2O_2 auch als Hydrogenperoxyd bezeichnet werden. Z. B.: $\text{BaO}_2, \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Bariumperoxyd-Peroxyhydrat}$ oder $\text{Bariumperoxyd-Hydrogenperoxyd}.$

Beispiele:

$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Calciumchloridhexahydrat oder Calciumchlorid-6-Hydrat

$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ Calciumchloridtetrahydrat oder Calciumchlorid-4-Hydrat

$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Calciumchloriddihydrat oder Calciumchlorid-2-Hydrat

$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Calciumchloridmonohydrat oder Calciumchlorid-1-Hydrat

Sammelname: Calciumchloridhydrate.

$\text{NaOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ Natriumhydrogenperoxyd-Peroxyhydrat,

$\text{AlCl}_3 \cdot x \text{NH}_3$ Aluminiumchloridammoniakate.

Soll jedoch zum Ausdruck gebracht werden, daß die betreffenden Molekeln komplex gebunden sind, so sind die Verbindungen als Aquoverbindungen, Peroxyhydratoverbindungen und Ammine zu bezeichnen (vgl. F, I).

Beispiele:

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Hexamminchrom(III)-chlorid,
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$	Hexaquo chrom(III)-chlorid,
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dichlorotetraquo chrom(III)-chlorid-Dihydrat.

Sonstige Additionsverbindungen. — Additionsverbindungen, die mit PCl_3 , NOCl , H_2S , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ usw. zusammengesetzt sind, werden zweckmäßig nicht durch einen eigenen Namen, sondern durch die Formel bezeichnet. Gegebenenfalls kann man von Umschreibungen Gebrauch machen.

Beispiele:

$\text{AlCl}_3 \cdot \text{NOCl}$	Verbindung von Aluminiumchlorid mit Nitrosylchlorid,
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$	Verbindung von Aluminiumchlorid mit Schwefelwasserstoff,
$\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Verbindung von Aluminiumchlorid mit Alkohol.

Entsprechender Umschreibungen (z. B. „Verbindungen von Aluminiumchlorid mit stickoxydhaltigen Verbindungen, mit Schwefelverbindungen, mit organischen Verbindungen“) kann man sich bei systematischer Darstellung dieser Gebiete als Gruppenbezeichnungen bedienen.